

Die Phasengleichgewichte

der Systeme n-Heptan - Stickstoff, Methylcyclo-

hexan - Stickstoff und Methylcyclohexan -

n-Heptan - Stickstoff bei höheren Drucken und Temperaturen

Ein Beitrag zur Untersuchung von Phasengleichgewichten
mit überkritischen dichten Gasen und deren technologischer
Nutzung

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen—Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR — INGENIEUR

vorgelegt von

GERD H. BRUNNER

Erlangen 1972

**Die Phasengleichgewichte
der Systeme n-Heptan - Stickstoff, Methylcyclo-
hexan - Stickstoff und Methylcyclohexan -
n-Heptan - Stickstoff bei höheren Drucken und Temperaturen**

Ein Beitrag zur Untersuchung von Phasengleichgewichten
mit überkritischen dichten Gasen und deren technologischer
Nutzung

Der Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt von

GERD H. BRUNNER

Erlangen 1972



Als Dissertation genehmigt von der

Technischen Fakultät

der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der Einreichung: . . . 12. 12. 1971

Tag der Promotion: . . . 7. 3. 1972

Dekan: Prof. Dr. O. Molerus

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Peter, Prof. Dr. H. Hofmann
.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Technische Chemie II der Universität Erlangen - Nürnberg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Peter ausgeführt.

Bei der Durchführung der Arbeit wurde ich in dankenswerter Weise von allen Angehörigen des Institutes unterstützt. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. S. Peter für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stets förderndes Interesse und seinen Rat. Herrn Dr. H. Wenzel habe ich für seine Hilfe bei der Durchführung der Rechnungen, Herrn Ing. (grad.) J. Künzel und Frau H. Domakowski für ihre Hilfe bei den Analysen zu danken.

Erlangen, Dezember 1971

G. Brunner

II.

INHALT

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einführung	3
2. Literaturübersicht	9
2.1 Die experimentell untersuchten Hochdruck-Phasengleichgewichte mit überkritischen Komponenten	9
2.2 Anwendung überkritischer dichter Gase	20
3. Die experimentelle Untersuchung der Phasengleichgewichte n-Heptan - Stickstoff, Methylcyclohexan - Stickstoff und Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff bei höheren Temperaturen und Drucken	25
3.1 Experimentelle Methoden zur Messung von Hochdruck-Phasengleichgewichten	25
3.2 Aufbau der Versuchsanlage	29
3.2.1 Druckerzeugung	29
3.2.2 Autoklav	30
3.2.3 Probenahmesystem	34
3.2.4 Druck- und Temperaturmessung	36
3.2.5 Analysenanlage	38
3.3 Versuchsdurchführung	41
3.3.1 Vorbereitung der Anlage	42
3.3.2 Gleichgewichtseinstellung	43
3.3.3 Probenentnahme	44
3.3.4 Durchführung der Analyse	45
3.4 Verwendete Substanzen	49
3.5 Kontrolle der Meßmethode	51
3.6 Auswertung der Meßergebnisse	53
3.7 Experimentelle Ergebnisse	58

III.

	Seite
3.7.1 Binäre Systeme	58
3.7.1.1 Das System n-Heptan - Stickstoff	58
3.7.1.2 Das System Methylcyclohexan - Stickstoff	68
3.7.1.3 Vergleich des Verhaltens der beiden binären Systeme	69
3.7.2 Das System Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff	76
3.8 Fehlerbetrachtung	87
4. Berechnung von Hochdruck-Phasengleichgewichten	90
4.1 Berechnung der Phasengleichgewichte mit Hilfe der Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong	93
4.1.1 Thermodynamische Grundlagen	93
4.1.2 Ausführung der numerischen Rechnungen	100
4.1.3 Ergebnisse der Rechnung	103
4.1.3.1 Systeme n-Heptan - Stickstoff und Methylcyclohexan - Stickstoff	103
4.1.3.2 Das System Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff	119
4.1.4 Diskussion der Ergebnisse der Rechnung	126
4.2 Berechnung der Phasengleichgewichte nach der Methode von Prausnitz und Chueh [160]	130
4.2.1 Theoretische Grundlagen	130
4.2.2 Ausführung der numerischen Rechnungen nach der Methode von Prausnitz und Chueh	138
4.2.3 Ergebnisse der Rechnung nach der Methode von Prausnitz und Chueh	139
4.2.4 Diskussion der Rechenergebnisse nach der Methode von Prausnitz und Chueh	146

IV.

	Seite
5. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	148
6. Anhang	151
7. Literaturverzeichnis	165

Zusammenfassung

Die experimentell untersuchten Phasengleichgewichte mit überkritischen Komponenten und die bisher vorgeschlagenen technologischen Anwendungen überkritischer dichter Gase wurden zusammengestellt.

Eine zur Vermessung von Hochdruck-Phasengleichgewichten aufgebaute Apparatur wird beschrieben. Mit dieser Apparatur können im Temperaturbereich von 20°C bis 400°C und bis zu Drucken von 1000 at Phasengleichgewichte nach der statischen Methode gemessen werden.

Die Systeme n-Heptan - Stickstoff und Methylcyclohexan - Stickstoff wurden im Temperaturbereich von 103°C bis 224°C und bis zu Drucken von 500 at untersucht. Die Vermessung der Phasengleichgewichte war im kritischen Gebiet nicht mit großer Genauigkeit möglich. Außerdem wurde das ternäre System Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff bei Temperaturen von 180, 199 und 224°C und Drucken von 130 bis 340 at untersucht. Dabei wurde bei 180°C und 335 at, sowie bei 224°C und 202 at das kritische Gebiet erreicht.

Die Meßergebnisse zeigen, daß Stickstoff in n-Heptan leichter löslich ist als in Methylcyclohexan. Die Gasphase enthält bei hohen Drucken um den Faktor 2 bis 7 mal mehr n-Heptan und Methylcyclohexan als ihrem Dampfdruck entspricht. Der kritische Druck im System n-Heptan - Stickstoff liegt bei gleichen Temperaturen wesentlich niedriger als der kritische Druck beim System Methylcyclohexan - Stickstoff.

Das Verhältnis von n-Heptan zu Methylcyclohexan in der Gasphase ist bei höheren Gesamtdrücken in Anwesenheit von Stickstoff gegenüber dem binären System unter Atmosphärendruck leicht erhöht. Das Verhältnis der relativen Flüchtigkeiten wird mit zunehmender Konzentration an Methylcyclohexan größer. Mit steigender Systemtemperatur, steigendem Druck und Annäherung an das kritische Gebiet nimmt dieses Verhältnis ab.

Es wurde versucht, die Meßergebnisse nach zwei voneinander unabhängigen Methoden rechnerisch darzustellen. Die eine, von Prausnitz und Chueh vorgeschlagene Methode verwendet zur Beschreibung des Verhaltens der Gasphase eine modifizierte Form der Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong, für das Volumenverhalten der flüssigen Phase eine empirische Beziehung nach Lyckman und Eckert und für die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten ein erweitertes Modell nach van Laar. Bei der anderen Methode wird mit Hilfe der Redlich-Kwong-Gleichung über das Zweiphasengebiet integriert.

Das Verhalten der untersuchten Phasengleichgewichte konnte mit Hilfe der Methode von Prausnitz und Chueh nicht überzeugend erfaßt werden. Demgegenüber war die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung bei der Methode der Integration über das Zweiphasengebiet unter Benutzung der Zustandsgleichung von Redlich und Kwong zufriedenstellend.

1. Einführung

In neuerer Zeit wurde Phasengleichgewichten mit verdichteten Gasen zunehmend Aufmerksamkeit geschenkt. Die Konzentration schwerflüchtiger Stoffe in der Gasphase ist dabei höher, als nach ihrem Dampfdruck erwartet werden sollte. Diese erhöhte Löslichkeit ist als Poynting-Effekt seit der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts bekannt.

In der Natur gibt es viele Beispiele für die lösende Wirkung verdichteter Gase. Die Lösung von anorganischen Verbindungen in überkritischem Wasserdampf spielt beispielsweise bei der Bildung vieler Lagerstätten von Erzen und Mineralien eine große Rolle. In Erdgaslagerstätten sind bei hohem Druck und hoher Temperatur beträchtliche Mengen hochsiedender Kohlenwasserstoffe im Gas gelöst.

Mit zunehmender Anwendung hoher Drucke muß auch in der Technik mit der lösenden Wirkung von überkritischen Gasen gerechnet werden. Beispielsweise vermag Hochdruckdampf Salze zu lösen, die sich dann bei der Entspannung an den Turbinenschaufeln ablagern. Das Kesselspeisewasser muß deswegen mit hohem Aufwand gereinigt werden, um einen Abfall des Turbinenwirkungsgrades zu vermeiden. In Gaskompressoren löst sich das Schmieröl merklich im verdichteten Gas.

Wegen der zunehmenden Bedeutung für die Erdöl fördernde und verarbeitende Industrie wurden in letzter Zeit Hochdruck-Phasengleichgewichte in größerem Umfang untersucht. Diese Ergebnisse führten zu verschiedenen Vorschlägen, die lösende

Wirkung überkritischer dichter Gase technologisch zu nutzen.

In der Sowjetunion wurden z. B. Prozesse zur Entfernung von Asphalt und Harzen aus Erdöl, zur Extraktion von Lanolin aus Wollfett, zur Extraktion und Reinigung von Ozokerit von seinen Erzen und zur Desodorierung des Lanolins vorgeschlagen. Elgin und Weinstock [59] diskutieren ein Verfahren zur Entwässerung organischer Substanzen mit Hilfe verdichteten Äthylens. Neben den angeführten Vorschlägen wird die technologische Anwendung vor allem bei der Trennung thermisch instabiler Verbindungen, azeotroper Gemische, nahe beieinander siedender Substanzen und von Isomerengemischen als sinnvoll angesehen [61, 241].

Als Vorteile der Verwendung überkritischer, dichter Gase als Lösungsmittel werden durchweg angeführt: Die verwendeten Gase sind billig, ihre lösende Wirkung läßt sich durch Veränderung des Drucks einfach variieren, sie lassen sich leicht regenerieren, zumindest einzelne Gase haben selektiv lösende Eigenschaften.

Zur Beurteilung solcher Trennprozesse ist die Kenntnis der Phasengleichgewichte nötig. In Abb. 1 ist ein P, x -Diagramm eines binären Systems mit vollständiger Mischbarkeit der beiden Komponenten qualitativ dargestellt. Die Systemtemperatur ist kleiner als die kritischen Temperaturen beider Komponenten. Es ergibt sich die bekannte linsenartige Form des Zweiphasengebiets, mit den Dampfdrücken der reinen Komponenten als Endpunkten.

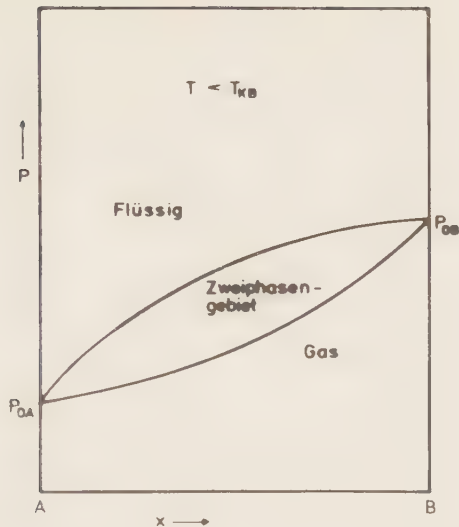


Abb. 1: Typische P, x -Isotherme eines binären Systems; vollständige Löslichkeit; beide Komponenten unterkritisch

Mit zunehmendem Unterschied der Siedepunkte und der Dampfdrucke der beiden Komponenten weitet sich das Zweiphasengebiet aus und verändert sich entsprechend Abb. 2.

Liegt schließlich die Systemtemperatur zwischen den kritischen Temperaturen der reinen Komponenten, erreicht das Zweiphasengebiet nicht mehr die Ordinate der reinen überkritischen Komponente. Die sich ergebende typische Form einer P, x -Isotherme eines solchen binären Systems ist in Abb. 3 dargestellt. Die Konzentration des niedrigsiedenden Stoffes in der Gasphase nimmt bis zu einem Minimum ab (kritischer Punkt 2. Ordnung), um mit Erhöhung des Druckes bis zum kritischen Punkt 1. Ordnung wieder zuzunehmen.

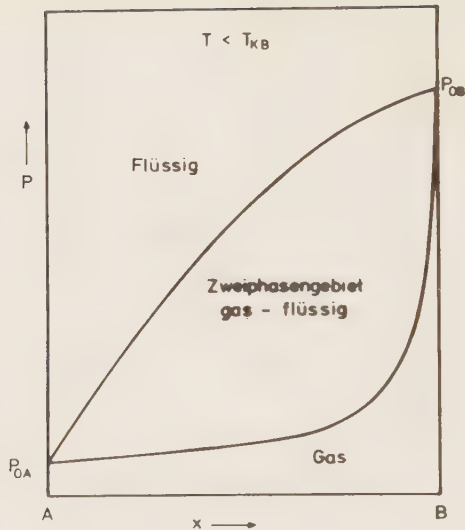


Abb. 2: P,x -Diagramm eines binären Systems, vollständige Löslichkeit, großer Unterschied der Dampfdrucke

Die Literatur enthält experimentell ermittelte Daten über eine Reihe von Hochdruck-Phasengleichgewichten mit überkritischen Komponenten. Naturgemäß sind binäre Systeme bei weitem in der Überzahl; es sind jedoch auch Systeme mit drei und mehr Komponenten vermessen worden.

Der experimentelle Aufwand zur Ermittlung von Hochdruck-Phasengleichgewichten ist relativ hoch und wächst schnell mit der Zahl der Komponenten. Die mit der Zahl der beteiligten Substanzen lawinenartig anwachsende Kombinationsmöglichkeit der Stoffe macht eine experimentelle Vermessung aller technisch interessanten Systeme unmöglich. Deshalb wurde schon

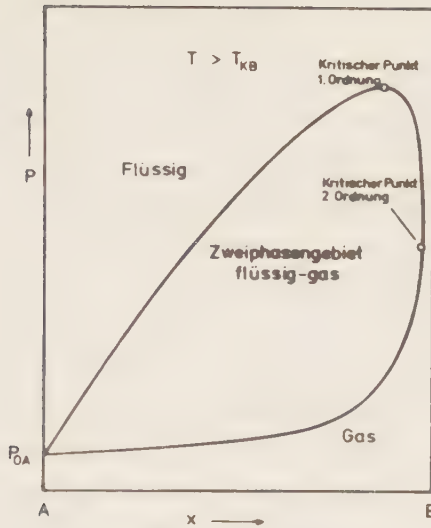


Abb. 3: P,x-Diagramm eines binären Systems:
Komponente B überkritisch

frühzeitig nach Methoden gesucht, Phasengleichgewichte rechnerisch zu erfassen.

Die rechnerische Behandlung von Phasengleichgewichten führt in jedem Fall zur erheblichen Reduzierung der experimentellen Arbeit. Darüber hinaus erscheint es als erstrebenswert, aus zugänglichen Daten der reinen Stoffe und minimalen experimentellen Informationen, Phasengleichgewichte für Mehrkomponentensysteme zu berechnen.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen:

1) Das in der Literatur vorhandene experimentelle Material,

sowie Abhandlungen über die technologische Nutzung der lösenden Wirkung von dichten Gasen zusammenzustellen,

- 2) am Beispiel des ternären Systems Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff und der binären Systeme Methylcyclohexan - Stickstoff, n-Heptan - Stickstoff das Phasenverhalten von Systemen mit einer überkritischen Komponente näher zu untersuchen,
- 3) neuere Methoden zur Berechnung von Hochdruck-Phasengleichgewichten zu überprüfen,
- 4) den Arbeitsaufwand zur Ermittlung von solchen Phasengleichgewichten im Zusammenspiel zwischen Rechnung (Theorie) und Experiment zu minimieren.

2. Literaturübersicht

2.1 Die experimentell untersuchten Hochdruck-Phasengleichgewichte mit überkritischen Komponenten

Das experimentelle Material über Phasengleichgewichte haben u. a. Krichevskii [114], Booth und Bidwell [25], Robin [192, 193], Sage und Lacey [211], Zhuze [265], Valteris [240] und Prausnitz [161] teilweise zusammengefaßt. Weitere Zusammenstellungen sind auch in Landolt-Börnstein "Zahlenwerte und Funktionen ..." Bd. II, 2 a [123], sowie in dem Buch von Kogan, Fridman und Kafarov [105] zu finden. Alle Zusammenfassungen sind jedoch insbesondere hinsichtlich der Phasengleichgewichte mit überkritischen Komponenten unvollständig.

In Tabelle 1 sind die bisher untersuchten binären Systeme mit einer überkritischen Komponente angeführt. Zhuze und Jushkevitch [88] haben für das Verhalten von Kohlenwasserstoff-Systemen bis C_{10} einige allgemeine Gesetze formuliert:

1. Mit zunehmendem Druck nimmt der Molenbruch der schwererflüchtigen Komponente in der Gasphase zunächst ab, um ab einem gewissen Punkt (dem kritischen Punkt 2. Ordnung) bis zum kritischen Punkt zuzunehmen, an dem nur eine fluide Phase existiert.
2. Mit zunehmender Temperatur nimmt auch der Molenbruch der schwerflüchtigen Komponente in der Gasphase zu. Dieser Effekt wird mit wachsender Kettenlänge kleiner.
3. Mit zunehmendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit der schwererflüchtigen Komponente bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur im Gas ab.

In der Nähe der kritischen Temperatur des lösenden Gases, sowie bei höherem Molekulargewicht und abweichender Struktur des schwererflüchtigen Stoffes zeigt sich auch ein von diesen Regeln abweichendes Verhalten der Systeme [59, 37].

Tabelle 1: Binäre Systeme mit einer überkritischen Komponente

System	Temperaturbereich (°C)		max. Druck (at)	Lit.-Stelle
<u>Helium</u> -				
- Argon	- 205/	- 165	124	144/231
- Stickstoff	- 195/	- 151	830	224
	- 196/	- 223	140	195
- Methan	- 180/	- 85	140	218
	- 178/	- 88	206	77
	- 179/	- 81	265	188
- n-Butan	50/	160	77	86
<u>Argon</u> -				
- Ammoniak	25/	100	825	140
- Neopentan	50		260	198
<u>Krypton</u> -				
- Chlorwasserstoff	- 10/	47	100	68
<u>Neon</u> -				
- Argon	- 178/	- 143	635	223
- Stickstoff	- 207/	- 159	225	225
<u>Wasserstoff</u> -				
(D ₂) - Argon	- 205/	- 165	124	144
- Stickstoff	- 183/	- 178	140	133
- Stickstoff	- 183/	- 178	140	133
- Kohlenmonoxid	- 205/	- 185	230	243
- Kohlendioxid	- 53/	+ 17	206	220
- Methan	- 67/	121	280	16
- Äthan	- 95/	10	690	252
	- 95/	- 40	140	39
- Äthylen	- 120/	- 18	690	252
- Propan	- 150/	88	690	252
	- 185/	75	210	232
- Propylen	- 40/	24	690	252
- n-Butan	- 129/	24	550	8
	82/	116	110	146
- i-Butan	38/	121	210	49
- Benzol	66/	121	690	228
- Cyclohexan	66/	121	690	228
	20/	60	720	115
- n-Hexan	4/	240	690	147
- n-Heptan	150/	225	1000	153
- Methylcyclohexan	150/	225	1000	153
- 2,2,4-Trimethylpentan	150/	225	1000	153
- iso-Dodecan	93/	149	342	49
	38/	150	350	49
- Acetaldehyd	0/	60	206	235
- Methanol	75/	99	800	139
<u>Sauerstoff</u> -				
- Kohlendioxid	- 120/	30	150	102
	- 50/	10	133	65

System	Temperaturbereich (°C)	max. Druck (at)	Lit.-Stelle
<u>Stickstoff</u> -			
- Sauerstoff	125/ - 134	45	122
- Ammoniak	30/ 110	3600	130
	90/ 150	9500	112/113/249
- Kohlendioxid	15/ 30	102	117
- Methan	- 116/ - 67	53	35
- Äthan	- 116/ - 67	53	35
- Propan	25	179	21
- n-Butan	38/ 150	295	3
	38/ 138	240	190
- i-Pentan	30	120	226
- n-Hexan	38/ 171	350	158
- Benzol	75/ 125	310	141
	25/ 75	300	152
- n-Heptan	103/ 180	900	154/54
	32/ 182	690	2
- Methylcyclohexan	103/ 180	900	154/54
- 2,2,4-Trimethylpentan	103/ 180	900	154/54
- Decan	38/ 138	289	10
- Wasser	25/ 75	300	152
- Acetaldehyd	0/ 60	206	235
- Freon 12 (CCl ₂ F ₂)	22/ 75	206	134
- Freon 22 (CHClF ₂)	20/ 60	206	134
<u>Chlorwasserstoff</u> -			
- Propan	50/ 92	80	68
- Butan	82	40	151
- Dimethyläther	52/ 155	115	119
<u>Schwefelwasserstoff</u> -			
- Äthan	- 22/ 85	82	83
- Pentan	4/ 171	90	180
- Decan	4/ 171	139	181
<u>Distickstoffmonoxid</u> -			
- Äthan	32/ 36	75	120/118
<u>Kohlenmonoxid</u> -			
- Propan	- 22/ 66	186	248
	- 25/ 25	214	21
- Decan	38/ 66	52	248
<u>Kohlendioxid</u> -			
- Schwefelwasserstoff	33/ 93	90	17
- Schwefeldioxid	39/ 145	100	31
- Distickstoffmonoxid	31/ 36	75	41
- Acetylen	31/ 35	75	121

System	Temperaturbereich (°C)		max. Druck (at)	Lit.-Stelle
<u>Kohlendioxid</u> -				
- n-Butan	38/	138	85	150/156
- Propan	4/	71	70	156
- n-Octan	10/	258	240	213
- Pentan	42/	132	100	156
- Decan	4/	238	186	182
- n-Tridecan	- 4,5/	59	100	213
- n-Hexadecan	20/	97	200	213
- Benzol	30/	60	100	244
- Cyclohexan	200/	260	135	116
- Chlormethan	32/	142	90	30/ 97
- Dimethyläther	32/	127	85	255
- Diäthyläther	35/	100	100	212
- Wasser	31/	374	3500	230/231
- Acetaldehyd	1/	50	110	234
- Phenantren	40		560	55
<u>Methan</u> -				
- Schwefelwasserstoff	- 150/	150	140	107
- Schwefeldioxid	- 32/	28	35	48
- Wasser	38/	238	700	149
- Kohlendioxid	- 82/	30	90	52/169
- Methanol	1/	40	90	233
- Äthan	- 118/	- 67	53	35
- Äthylen	- 104/	0	75	73
- Propan	4/	238	690	176/203 174/205
- Butan	- 18/	43	30	145
	20/	120	135	206
- Methylpropan	38/	104	110	149
- i-Pentan	30/	200	100	4
	25/	85	200	22
	71/	140	176	163
- n-Pentan	25/	85	200	22
	71/	140	176	163
- neo-Pentan	71/	140	176	163/198
- Benzol	66		373	58
- Toluol	66		338	58
	- 39/	- 18	246	33
- n-Hexan	38/	104	422	154
	38/	171	200	157
- 3-Methylpentan	25/	100	30	110
- n-Heptan	25/	85	200	177
	- 95/	171	100	108
	- 39/	- 18	210	32
- Methylcyclohexan	- 39/	- 18	265	34
- n-Octan	25/	150	270	109
- n-Nonan	- 50/	150	155	216
- Decan	21/	121	316	207
	38/	104	176	166
	- 36/	150	103	12

System	Temperaturbereich (°C)	max. Druck (at)	Lit.-Stelle
<u>Methan</u> -			
- n-Eicosane	40/ 60	60	164
- Naphtalin			238
- Phenantren	40	560	55
<u>Äthan</u> -			
- Propylen	38/ 88	55	95
- n-Butan	4/ 132	59	92
- n-Pentan	121/ 143	63	57
- n-Hexan	66/ 177	80	259
- Cyclohexan	1/ 277	91	99
- Benzol	0/ 290	100	98
- n-Heptan	1/ 245	85	91
	166	90	56
	66/ 177	90	137
- n-Octan	0/ 100	50	197
- n-Decan	4/ 228	690	183/184
- n-Eicosane	40/ 60	60	164
- n-Docosane	20/ 60	75	196
- n-Octacosane	20/ 60	75	196
- Wasser	38/ 238	680	167
- Methanol	39/ 100	62	109
- perfluoro-			
- n-Heptan	61/ 317	70	87
- Phenantren	40	560	55
- Naphtalin			246
<u>Äthylen</u> -			
- n-Butan	122	49	253
- n-Hexan	30/ 125	103	262
- Benzol	30/ 125	103	262
	25/ 75	300	152
- Cyclohexan	30/ 125	103	262
- n-Heptan	60/ 245	105	94/160
- Äthanol	75	120	60
- Chinolin	75	225	60
- 2:4 Xylenol	75	225	60
- Dodecan	75	127	60
- Chloroform	0/ 100	103	215
- n-Propylalkohol	15	56	65
- Wasser	15	30	63
	25/ 75	300	152
	38/ 138	350	5
- Propion-, Kapron-,	10/ 20	100	229
Kaprin-, Stearin-,			
Ölsäure, Propyl-,			
Hexyl-, Decyl-,			
Cetylalkohol,	"	"	"
Decan, Cetan, Toluol,			
Hexaldehyd, Capro-			
nitril, Propylpro-			
pionat, Ortho-, Para-			
Dichlorbenzol			
- Naphtalin			50/51
- Phenantren	40	560	55

System	Temperaturbereich (°C)		max. Druck (at)	Lit.-Stelle
<u>Azetylen</u> -				
- Ammoniak	15/	65	50	124
- Propan	39/	72	56	45
- n-Hexadecan	10/	40	60	142
<u>Propan</u> -				
- Schwefelwasserstoff	97/	100	90	96
- n-Butan	38/	140	45	148
- i-Butan	120		50	79
- n-Pentan	71/	188	45	208
- i-Pentan	0/	300	80	242
- Benzol	- 12/	238	690	66
- n-Decan	4/	238	690	178
- perfluoro-n-Heptan	61/	317	70	87
<u>Propylen</u> -				
- (1)Buten	4/	138	50	69
- Dimethyläther	60/	120	50	255
<u>n-Butan</u> -				
- Wasser	38/	238	700	168/169
- n-Heptan	54/	254	42	93
- n-Pentan	40/	200	45	101
- n-Decan	38/	238	49	171/172
- perfluoro-n-Heptan	61/	317	70	87
<u>Aceton</u> -				
- Äthan, n-Butan, n-Hexan, n-Octan, n-Tridecan, Propan, n-Pentan, n-Heptan	30/	290	100 (Werte nur im krit. Bereich)	100
<u>Distickstoffoxid</u> -				
- Cyclohexan	200/	260	130	116
<u>Chlortrifluormethan</u> - (F 13)				
- n-Tetradecan, Decan, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, Phenyläther, Bromoform	30		100	37
<u>Kohlenstofftetrafluorid</u> -				
- Phenantren	40		560	55

Systeme mit drei und mehr Komponenten und wenigstens einer überkritischen Komponente sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus den Untersuchungen über die Löslichkeit von Erdöl in verschiedenen komprimierten Gasen haben Zhuze und Jushkevitch [88] die folgenden Regeln abgeleitet:

- 1) Die Löslichkeit von Erdöl im Gas nimmt mit Druck und Temperatur zu.
- 2) Erdöl mit einem großen Anteil leichter Kohlenwasserstoffe und wenig Asphalt und Harzen löst sich besser im Gas als Petroleum mit viel Asphalt und Harzen. Die leichtesten Petroleumfraktionen gehen bevorzugt in die Gasphase über.
- 3) Die Art des Gases beeinflusst die Löslichkeit des Petroleums im Gas stark. In einigen Fällen ist der Einfluß der Eigenschaften des Gases größer als der einer Veränderung von Druck und Temperatur.
- 4) Die lösende Wirkung der Gase nimmt in der Reihenfolge Methan, Kohlendioxid, Äthylen, Propan, Propylen zu.

Tabelle 2: Mehrkomponentensysteme mit wenigstens einer Überkritischen Komponente

1. Ternäre Systeme

System	Temperaturbereich (°C)	max. Druck (at)	Lit.-Stelle
<u>Wasserstoff -</u>			
- Kohlenmonoxid-Propan	- 185/ 75	211	232
- Stickstoff-Kohlenmonoxid	- 205/ - 183	155	200/243
- Stickstoff-Methan	- 183/ - 165	100	217
- Methan-Äthan	- 115/ - 85	80	39
- Methan-Äthylen	- 115/ - 85	80	129
- Methan-Propan	- 128/ - 18	35, 70	16
- Methan-Propylen	- 73	34	16
- isomere Dodecane	93/ 149	350	50
<u>Helium -</u>			
- Neon-Stickstoff	- 190/ - 160	50	28
<u>Stickstoff -</u>			
- Methan-Ammoniak	- 20/ 50	600	20
- Sauerstoff-Kohlendioxid	0	127	143
- Methan-Äthan	- 129/ - 73	68	35
- Methan-Butan	38/ 138	204	191
- Methan-Pentan	25/ 85	230	22
- Methan-Hexan	25/ 85	230	23
- Methan-Pentan	25/ 85	253	24
- Methan-Decan	38/ 138	340	10
- Äthan-Butan	38/ 138	295	125/126
- Toluol-Benzoesäure	150/ 250	160	236
<u>Kohlenmonoxid -</u>			
- Propylen-Propan	38	40	248
<u>Kohlendioxid -</u>			
- Distickstoffoxid (N ₂ O)-Äthylen	3,5/ 20	63	199
- Wasser-n-Propylalkohol	15	50	63
<u>Methan -</u>			
- Kohlendioxid-Schwefelwasserstoff	4/ 71	109	194
- Kohlendioxid-n-Butan	- 96/ 38	115	245
- Äthan - Äthylen	- 104/ 0	50	73
- Äthan - Propan	- 129/ 10	88	162
- Äthan - n-Butan	77/ 93	134	42
	150	690	64
- Äthan - Pentan	38	136	18
- Äthan - n-Heptan	- 72/ - 18	112	80
- Äthylen - i-Butan	38/ 71	70	15
- Propan - n-Butan	38	141	189
	4/ 104	197	251

System	Temperaturbereich (°C)	max. Druck (at)	Lit.-Stelle
<u>Methan</u> -			
- Propan - n-Pentan	38	141	29
- Propan - n-Heptan	18/ 193	176	135
- Propan - Toluol	72/ - 18	112	80
- Propan - Octan	72/ - 18	112	80
- Propan - Decan	20	257	165
- n-Butan - Wasser	4/ 238	690	179/250
- n-Butan - CO ₂	38/ 138	211	103
- n-Butan - Decan	- 95/ 38	120	245
- Kohlendioxid - n-Octan	71	281	175/173
- Schwefelwasserstoff - n-Octan	bei unendlicher Verdünnung (gas-chromatographisch bestimmt)		9
- n-Pentan - i-Pentan (+ 5 % Stickstoff)	25	140	22
- Cyclohexan - Benzol	0/ 60	410	222
<u>Äthan</u> -			
- n-Butan - n-Pentan	93/ 149	70	136/78
- n-Butan - n-Heptan	149/ 177	84	138
- n-Pentan - n-Heptan	kritische Größen des ternären Systems		46
- n-Nonadecan - n-Eicosan	35	50	104
<u>Äthylen</u> -			
- Äthan - Wasser	38/ 138	351	6
- Dodecan - Chinolin	75	183	60
- Dodecan - Xylenol	75	176	60
- Xylenol - Chinolin	75	215	60
- Äthan - Acetylen	4/ 16	55	44
- Benzol - Äthanol	33/ 78	104	76
- Äthanol - Wasser			38
- Dodecan - Naphtalin	75	150	61
- Wasser - Aceton	15	50	59
- Wasser - Methyl-Äthylketon	15	35	59
- Wasser - n-Propylalkohol	15	63	59/
- Wasser - tert. Butylalkohol	15	35	59
- Wasser - Essigsäure	15	50	59
- Wasser - Propionsäure	15	50	59
- Wasser - Acetonitril	15	35	59
<u>Propan</u> -			
- n-Butan - n-Pentan	67/ 150	63	62
<u>Chlortrifluormethan</u> -			
- Wasser - n-Propylalkohol	15	30	63
<u>Fluoroform</u> -			
- Wasser - n-Propylalkohol	15	40	63

System	Temperaturbereich (°C)		max. Druck (at)	Lit.- Stelle
<u>2. Systeme mit mehr als drei Komponenten</u>				
Methan - Äthan, Propan, n-Pentan, n-Hexan, n-Decan	66/	121	281	239
Stickstoff - C ₁ , C ₂ , C ₃ , n-C ₅ , n-C ₇ , n-C ₁₀ , CO ₂	93		225	257
Erdgas - Rohöl	4/	93	211	90/202
Methan - Erdöl	40/	100	800	88
Leichte Kohlenwasserstoffe - - Absorber Öl	38/	104	70	70/219
Stickstoff - C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , n-C ₆ , n-C ₇	- 155/	4	70	70
Wasserstoff - - Benzol - Cyclo- hexan - n-Hexan	93/	149	140	26

2.2 Anwendung überkritischer dichter Gase

Die Eigenschaft überkritischer dichter Gase, wirksame Lösungsmittel für feste und flüssige Stoffe zu sein, sowie in der flüssigen Phase Mischungslücken entstehen zu lassen [59], hat zu Vorschlägen über Trennverfahren geführt. Solche Verfahren werden von Valteris [240, 241], Zhuze [264] und Ellis [61] diskutiert.

In der Sowjetunion wurden Prozesse zur Entasphaltierung des Erdöls, zur Extraktion von Lanolin aus Wollfett, zum Entfernen von Ozokerit aus Erzen, zur Reinigung von Ozokerit und zur Desodorierung von Lanolin vorgeschlagen [89, 260, 261, 263, 266]. In Abb. 4 ist das Verfahren zum Entfernen von Harz und Asphalt aus Erdöl schematisch dargestellt.

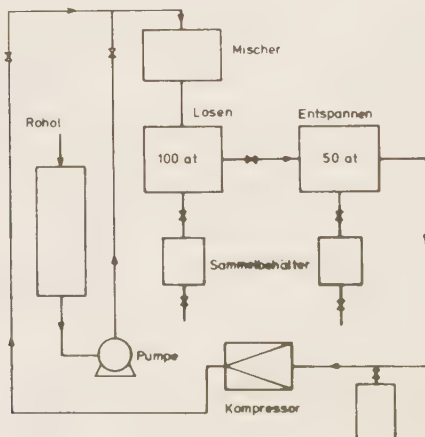


Abb. 4: Verfahren zum Entfernen von Harz und Asphalt aus Erdöl

Die technische Propan-Propylen-Fraktion wird bei 100°C auf 100 bis 110 atm komprimiert und in einem Gewichtsverhältnis von 2 - 3 : 1 mit dem Rohöl gemischt. Dies wird in einem Mischer ausgeführt, der mit einem Abscheider verbunden ist, an dessen Boden sich die asphalt- und harzhaltigen Bestandteile absetzen, ohne sich im Gas zu lösen. Der gasförmige Anteil mit den im komprimierten Gas gelösten Kohlenwasserstoffen wird in einen zweiten Abscheider entspannt, in dem nur 40 - 50 atm Druck bei gleicher Temperatur herrschen. Bei diesem Druck löst das Gas nur noch einen geringen Teil der Kohlenwasserstoffmenge, wodurch das harz- und asphaltfreie Produkt ausfällt und zugleich das gasförmige Lösungsmittel regeneriert wird. Das Gas wird über einen Kompressor dem Mischer wieder zugegeben. Die Fraktionen in den Abscheidern werden im Sammelbehälter auf atmosphärischen Druck entspannt. Im Vergleich zur Deasphaltierung mit flüssigem Propan soll sich ein günstigeres Verhältnis von Solvent zu Öl, eine leichtere Regeneration des Solvents und eine kleinere Anlage ergeben.

Alle anderen in der UdSSR vorgeschlagenen Verfahren benutzen das gleiche Grundschema: "Herauslösen" der flüchtigeren Stoffe in einer Stufe mittels eines überkritischen dichten Gases, Regenerieren des Gases und Gewinnung des Produktes durch Entspannen, Rückführung des rekomprimierten Gases. Dieses Verfahrensschema ist auch anwendbar auf die Abtrennung von Kohlenwasserstoffen aus tonhaltigem Gestein. Es konnte experimentell gezeigt werden [227], daß ca. 70 % der im Gestein enthaltenen Bituminate mit Hilfe von Kohlendioxid bei 40°C und 300 atm extrahiert werden können.

Zur Entwässerung organischer Substanzen wurde von Elgin und Weinstock [59] folgendes Verfahren vorgeschlagen: Sie zeigten, daß Äthylen bei hohen Drucken die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten herabsetzt. Das Äthylen ruft eine Phasentrennung hervor, wobei aus der organischen Lösung Wasser entfernt wird. Als Beispiel wird die Entwässerung des Azeotrops Methyläthylketon - Wasser auf einen Wassergehalt von weniger als 1 Gew% angegeben. Der Vorteil in der Verwendung eines Überkritischen Gases liegt in seiner leichten Regenerierung. Die apparative Gestaltung des Verfahrens ist der in Abb. 4 dargestellten ähnlich.

In einem anderen Verfahren wird reines Wasser aus Salzwasser mit Hilfe von Gas-Hydraten abgetrennt. Ein Gas-Hydrat ist ein stabiler kristalliner Komplex, der von niedrigmolekularen und wenig polaren Stoffen insbesondere Kohlenwasserstoffen mit Wasser gebildet wird. In einem solchen Verfahren [43] wird z. B. Meerwasser in einen Kristallisationsapparat mit Äthan und Propan bei erhöhtem Druck (ca. 28 at) zusammengebracht. Die gebildeten Gas-Hydrate werden abgefiltert und die Kohlenwasserstoffe durch Entspannen entfernt. Ein ähnliches Verfahren wurde zur Entwässerung von z. B. Fruchtsäften vorgeschlagen [67].

Kürzlich hat Ellis [61] auf die Möglichkeit hingewiesen, die lösende Wirkung dichter Gase in einem Vielstufenprozess ähnlich der Rektifikation auszunutzen. In Bild 5 ist ein Schema eines solchen Verfahrens dargestellt.

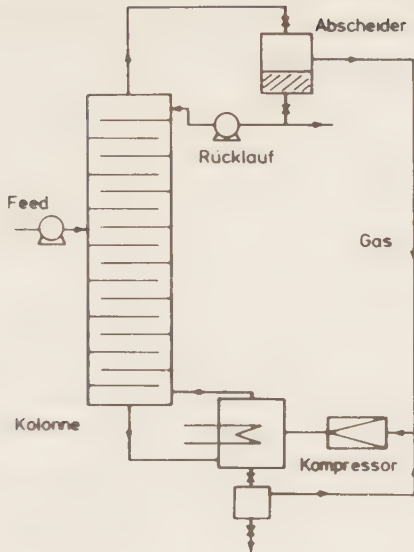


Abb. 5: Vielstufen-Trennverfahren mit Überkritischen dichten Gasen nach ELLIS

Das Überkritische Gas sättigt sich mit Flüssigkeit auf den Böden, indem es die Kolonne hochsteigt. Es verläßt den Kopf der Kolonne durch ein Reduzierventil und gelangt von dort in einen Abscheider. Der Abscheider arbeitet unter genügend kleinem Druck, so daß die hochmolekularen Komponenten ausfallen und sich im Abscheider sammeln. Ein Teil des abgetrennten Produkts wird in die Kolonne als Rücklauf zurückgepumpt. Das Gas aus dem Abscheider wird komprimiert und dem Verdampfer am Boden der Kolonne zugeführt.

Dieses Verfahren soll geeignet sein, Substanzen zu trennen, die sonst nur mit Hilfe der Molekulardestillation oder Vakuumdestillation getrennt werden können.

3. Die experimentelle Untersuchung der Phasengleichgewichte n-Heptan - Stickstoff, Methylcyclohexan - Stickstoff und Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff bei höheren Temperaturen und Drucken.
- 3.1 Experimentelle Methoden zur Messung von Hochdruckphasengleichgewichten.

Die experimentellen Methoden zur Bestimmung von Hochdruck-Phasengleichgewichten werden von Tsiklis [237], Robin [192], Booth und Bidwell [25], Zhuze [265], Sage und Reamer [210] und Comings [40] ausführlich diskutiert. Die verschiedenen Methoden unterscheiden sich in der Art, wie die Zusammensetzung der Phasen bestimmt wird. Es werden entweder Proben zur Analyse entnommen, oder die Zusammensetzung wird durch Bestimmung der in den Druckbehälter gegebenen Stoffmengen ermittelt. In einigen Anwendungsfällen werden konzentrationsabhängige Stoffeigenschaften zur unmittelbaren Bestimmung der Zusammensetzung verwendet. Daneben werden in neuerer Zeit Phasengleichgewichte auch mit Methoden der Gaschromatographie untersucht.

Statische Methoden.

Das Prinzip der statischen Methoden besteht darin, daß Gas und Flüssigkeit in einem abgeschlossenen Volumen bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur zusammengebracht werden. Nach Einstellen des Gleichgewichts werden aus den Phasen Proben entnommen und analysiert. Die Einstellung des Gleichgewichts zu erreichen ist schwierig. Durch Rühren wird dieser Vorgang verbessert. Problematisch ist es, die Proben zu entnehmen, ohne dabei das Gleichgewicht zu stören.

Die meist verwendeten statischen Methoden unterscheiden sich in der apparativen Ausführung der Rührung und durch die Probenahme. Ihr Vorteil ist, daß nur eine verhältnismäßig kleine Menge Gas benötigt wird und daß Systeme mit beliebig viel Komponenten untersucht werden können. Die statische Methode wird relativ schwierig, sobald die Konzentrationen von einzelnen Komponenten in den Phasen sehr klein werden, weil für normale Analysenverfahren zu große Probenmengen entnommen werden müssen.

Dynamische Methoden.

Bei den dynamischen Methoden tritt das Gas durch eine Flüssigkeitsschicht. Dabei löst es sich in der Flüssigkeit und wird zugleich mit der Flüssigkeit gesättigt. Durch die feine Verteilung des Gases in der Flüssigkeit wird eine große Stoffaustauschfläche erzeugt, durch die die Gleichgewichtseinstellung verbessert wird. Zusätzliches Rühren ist jedoch erforderlich [237]. Es ist schwierig zu beurteilen, ob in der Kontaktzeit das Phasengleichgewicht erreicht wird. Nachteilig ist ferner die große Menge an Gas, die für das Experiment benötigt wird. Hat die Flüssigkeit einen hohen Dampfdruck, wird durch das Gas eine beträchtliche Menge an Flüssigkeit aufgenommen. Diese Flüssigkeit muß ersetzt und das Gas gereinigt werden, wenn es im Kreis geführt werden soll. Dadurch wird die Anwendung dieser Methode auf Mehrkomponentensysteme erschwert.

Synthetische Methoden.

Das Prinzip der synthetischen Methoden besteht darin, für ein Stoffgemisch bestimmter Zusammensetzung Druck und Temperatur zu bestimmen, bei denen eine neue Phase auftritt, oder eine Phase zu verschwinden beginnt.

Die synthetische Methode vermeidet die Schwierigkeiten, die mit der Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Phasen verbunden sind und macht die Entnahme von Proben aus den verschiedenen Phasen und deren Analyse überflüssig. Zur Messung von Zusammensetzungen koexistierender Phasen ist diese Methode jedoch auf Systeme mit zwei Komponenten beschränkt.

Die Vermessung von Phasengleichgewichten wird wesentlich erleichtert, wenn die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen ohne Entnahme von Proben bestimmt werden kann. Dies ist z. B. möglich bei Verwendung des Absorptionsspektrums und der radioaktiven Markierung. Die Methode des Absorptions-spektrums gründet sich auf das Beer'sche Gesetz, daß die optische Dichte einer Lösung proportional der Menge des in ihr gelösten Stoffes ist. Diese Methode ist nur bei Systemen anwendbar, in denen die Absorptionsbanden der Komponenten sich gegenseitig nicht stören [265].

Bei der Methode der radioaktiven Markierung zur Untersuchung von Phasengleichgewichten wird einer der Stoffe mit einer geringen Menge eines radioaktiven Isotops markiert. Die Verteilung zwischen den Phasen wird mit einem Teilchenzähler gemessen.

In letzter Zeit ist auch die Gaschromatographie zur Messung von Hochdruck-Phasengleichgewichten herangezogen worden [111, 221]. Die verwendeten Apparaturen sind den üblichen Gaschromatographen im Prinzip ähnlich. Die gepackte Säule ist für hohe Betriebsdrucke eingerichtet. Der Verteilungskoeffizient K eines gelösten Stoffes wird aus dem Retentionsvolumen be-

rechnet. Die anfangs nur für praktisch unendliche Verdünnung anwendbare Methode wurde auf den gesamten Konzentrationsbereich und Vielkomponentensysteme erweitert.

In dieser Arbeit wurde die statische Methode benutzt, da sie apparativ einfach zu gestalten ist, verlässliche Ergebnisse liefert und die Zahl der Komponenten des untersuchten Systems nicht beschränkt ist.

3.2 Aufbau der Versuchsanordnung

Die verwendete Apparatur kann im Temperaturbereich von + 50° C bis 400° C und bis zu Drucken von 1000 at verwendet werden. Die unter Druck stehenden Teile wie Rohrleitungen, Druckbehälter, Ventile sind aus nichtrostenden austenitischen Edelstählen der Typen 4571 bzw. 316 SS gefertigt.

Die Apparatur besteht aus folgenden Baugruppen (Abb. 6):

1. Druckerzeugung mit Gasvorratsflasche, Umfüllkompressor und Ölabscheider
2. Autoklav mit Magnet-Hub-Rührer und Thermostatisierung
3. Probenahmesystem
4. Meßgeräte für Druck und Temperatur
5. Analysenanordnung

Diese Baugruppen werden im folgenden näher beschrieben:

3.2.1 Druckerzeugung

Der gewünschte Druck wird durch Einpressen des Gases in den Autoklaven eingestellt. Als Gasvorratsbehälter wurden handelsübliche Gasflaschen mit einem Füllvolumen von 50 l und einem Fülldruck von 200 at verwendet. Zur Druckerhöhung wurde ein zweistufiger Umfüll-Kolbenkompressor der Fa. Hofer, Mülheim, Type 2 K 144 mit einem maximalen Enddruck von 1000 at bei einem Vordruck von 20 - 60 at benutzt. Dem Kompressor nachgeschaltet ist ein Ölabscheider, mit Rückführung zum Kompressor, um ein Mitreißen von Öltropfen im komprimierten Gas zu vermeiden.

3.2.2 Autoklav

Als Gleichgewichtsgefäß wurde ein handelsüblicher stopfbuchsenloser Rührautoklav der Fa. Thiedig, Berlin, mit einem Fassungsvermögen von 1 l verwendet. Der lichte Durchmesser beträgt 75 mm, die lichte Höhe 250 mm. Der Autoklav ist in stehender Bauweise ausgeführt und wird oben durch einen Flanschdeckel mit Einfachkonusdichtung abgedichtet. Der Werkstoff des Autoklaven (W.Nr. 4571) ist gegenüber den verwendeten Materialien (Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Stickstoff) beständig. Gegen ein Überschreiten des maximal zulässigen Betriebsdruckes ist der Autoklav mit einer Reißsicherung versehen, die mit einer Ausblaseleitung verbunden ist.

Zur beschleunigten Einstellung des Phasengleichgewichts diente ein Magnethubrührer. In den Autoklavendeckel ist ein Druckrohr dicht eingeschweißt. In diesem befindet sich ein korrosionsgeschützter Permanentmagnet, an dem die die Mischerplatten tragende Stange befestigt ist. Über das Druckrohr ist eine mit Permanentmagneten bestückte Hülse geschoben, die mit dem innenliegenden Permanentmagneten magnetisch gekoppelt ist. Der Antrieb der Hülse erfolgt über einen doppelt wirkenden Preßluftzylinder. Die Umschaltung wird von der Kolbenstange des Zylinders gesteuert. Die Hubgeschwindigkeit ist durch Drosselventile im Bereich von 20 bis 160 Doppelhüben pro Minute stufenlos einstellbar. Gearbeitet wurde mit einer Rührgeschwindigkeit von 60 bis 100 Doppelhüben pro Minute, wodurch eine intensive Durchmischung des Autoklaveninhalts gewährleistet wurde.

Die Hubrührung mittels Rührtellern bietet gegenüber Dreh-

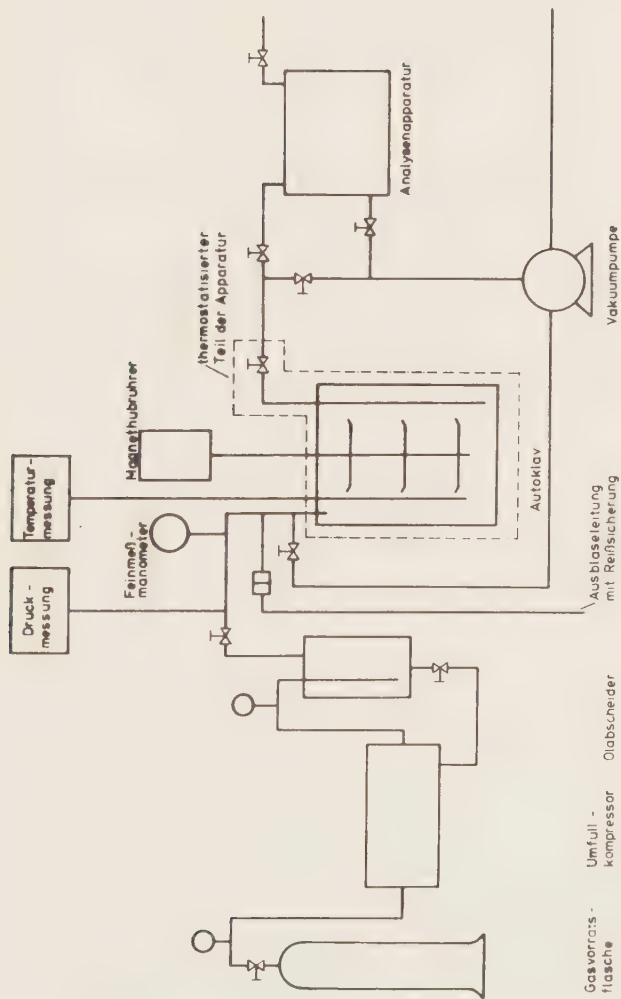


Abb 6 Schema der Versuchsanordnung zur Messung von Phasengleichgewichten

rührern insbesondere den Vorteil, daß bei genügend großer Hubzahl Substanz aus der flüssigen Phase mit in die Gasphase hochgerissen wird, dort durch die plötzliche Bewegungsumkehr des Rührers abgeschüttelt und in Tröpfchen zerteilt wird. Dabei wird die Stoffaustauschfläche wesentlich vergrößert.

Zur Erzeugung der gewünschten Temperatur ist der Autoklav serienmäßig mit Heizwicklungen von zusammen 2,4 kW an den Seitenwänden ausgerüstet. Am Deckel des Autoklaven ist eine zusätzliche Heizwicklung der Leistung 0,25 kW angebracht. Außerdem war der Autoklavendeckel mit einer ca. 5 cm starken Steinwollschicht isoliert. Die Temperatur wird durch einen Thyristor-Leistungssteller mit Hilfe eines Regelkreises eingestellt. Die Deckel-Zusatzheizung wurde von Hand über einen Regeltrafo so eingestellt, daß kein Temperaturgradient im oberen Teil des Autoklaven auftrat. Auf diese Weise konnte die Temperatur auf $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden.

Die große Masse des Autoklaven sowie die zeitlich konstante Temperatur an der Temperaturmeßstelle im Autoklaven ließen zunächst eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Autoklaven, insbesondere im zunächst für die Messungen vorgesehenen Temperaturbereich von 100°C bis 180°C vermuten.

Die Anbringung einer zusätzlichen Deckelheizung erwies sich aus folgenden Beobachtungen als erforderlich. Eine Überprüfung des Temperaturprofils bei Füllung des Autoklaven mit einer Flüssigkeit ergab, daß das Temperaturprofil praktisch über den ganzen Autoklaven konstant ist. Lediglich die Boden-

temperatur (Wand) ist um ca. $1 - 2^{\circ}\text{C}$ höher, die Deckeltemperatur um ca. $4 - 6^{\circ}\text{C}$ (bei 180°C) niedriger als die mittlere Autoklaventemperatur. Beide Störungen sind in einer Entfernung von ca. $1 - 2\text{ mm}$ von der Wand abgeklungen.

War der Autoklav nicht völlig gefüllt, ergab sich im flüssigen Teil der gleiche Temperaturverlauf, in der gesamten Gasphase stellt sich jedoch nahezu die niedrigere Wandtemperatur des Deckels ein. Die Ausmessung des Temperaturfeldes erfolgte unter Normaldruck. Unter Versuchsbedingungen ist die Gasphase wesentlich dichter und nimmt flüssigkeitsähnliche Eigenschaften an. Der Autoklaveninnenraum kann daher unter Versuchsbedingungen in guter Näherung als voll mit einer Flüssigkeit gefüllt betrachtet werden.

Die Heizleistung der Zusatzheizung wurde bei den Versuchen so eingestellt, daß der Temperaturgradient im Autoklaven gerade Null war, d. h. die Deckelinnentemperatur der Autoklaventemperatur entsprach. Einen Vergleich der Messungen mit und ohne Deckelheizung zeigt Abb. 7.

Eine Überprüfung der gesamten Versuchsanordnung an der 150°C -Isotherme des Systems Wasserstoff - 2,2,4-Trimethylpentan, welches bereits von Dean und Tooke [49] und Peter und Reinhartz [153] vermessen wurde, bestätigte diese Annahme (s. Abb. 10). Ebenso ergab die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung bei den binären Systemen Stickstoff - n-Heptan, bei den Temperaturen 103°C und 140°C und Stickstoff - Methylcyclohexan bei 103° , 140° und 180°C keinen Hinweis auf einen systematischen Fehler durch Temperaturgradienten im Autoklaven.

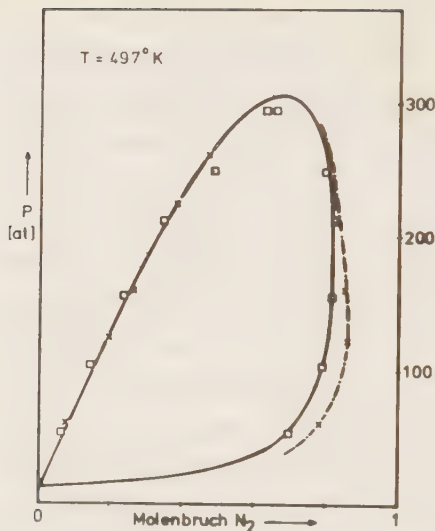


Abb. 7: P,x-Isotherme Stickstoff - Methylcyclohexan

— mit Zusatzheizung
- - - ohne Zusatzheizung

3.2.3 Probenahmesystem

Das Probenahmesystem besteht aus zwei Probeleitungen, eine für die flüssige Phase und eine für die Gasphase, den Entspannungsventilen, den Anschlüssen für die Kühlfallen zur Probeaufnahme und der Heizung des Probenahmesystems (s. Abb. 6 und 9). Die Probenahme erfolgte durch sehr enge Edelstahlkapillaren mit einem Außendurchmesser von 1,2 mm und einem Innendurchmesser von ca. 1 mm. Diese Kapillaren, die in die vorhandenen Probenahmeleitungen und -Bohrungen eingeführt

wurden, sind in einen kleinen Flansch eingeschweißt und direkt mit den Ventilen verbunden. Damit sind die Kapillaren nicht druckbelastet.

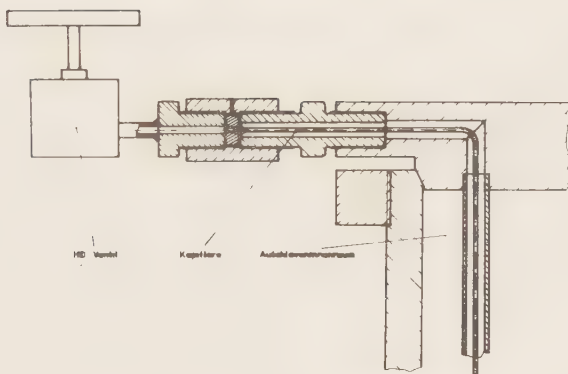


Abb. 8: Probenentnahmeleitung (flüssige Phase)

Der geringe Innendurchmesser der Entnahmeleitungen erlaubte ein geringes Totvolumen. Außerdem war die Strömungsgeschwindigkeit der Proben beim Abzapfen wesentlich erhöht.

Ursprünglich wurden zur Probenahme Feinregulierungsventile mit ungeteilter Spindel verwendet. Wie bei allen Hochdruck-Feinregulierungsventilen erfolgt die Dichtung hier dadurch, daß das kegelige Ende der metallischen Ventilschindel in einem kege-

ligen Ventilsitz mit größerem Öffnungswinkel eine nahezu linienförmige Dichtfläche bei leichter Verformung der Werkstoffe ergibt. Bei Ventilen mit ungeteilter Ventilspindel erfolgt der letzte Teil der Dichtbewegung durch ein Gleiten von Metall auf Metall, was insbesondere dann sehr schnell zur Beschädigung und zum Undichtwerden der Ventile führt, wenn, wie in diesem Fall, keinerlei Schmiermittel verwendet werden dürfen, um die Proben nicht zu verunreinigen.

An die Hochdruckventile in dieser Apparatur wurde die Forderung gestellt, daß sie bei einem Innendruck von einigen hundert Atmosphären gegenüber einem Außendruck von 0,1 Torr gasdicht sind. Nach wenigen Schließvorgängen konnten Ventile mit ungeteilter Spindel diese Forderungen nicht mehr erfüllen. Als Entspannungsventile dienten deshalb für die weiteren Versuche Nadelventile des Typs AE 8210 der Firma Valve Engineers, Erie, USA. Diese Ventile haben eine geteilte Ventilspindel, so daß sich beim Schließen des Ventils Spindel und Sitz nicht gegeneinander bewegen. Durch Verwendung einer Stoßbuchse mit Teflonpackung sind sie bis 200° C einsetzbar. Die Dichtigkeit des Ventils wird bis zu einem Druck von 10^{-2} Torr garantiert.

Die nicht im Autoklaven liegenden Teile des Probenahmesystems, einschließlich der Ventile, wurden mit Bleirohr umwickelt und mit Hilfe eines Umlaufthermostaten auf etwa 160° C aufgeheizt, um bei der Probenahme Kondensation in den Entnahmeleitungen und im Ventil zu verhindern.

3.2.4 Druck- und Temperaturmessung

Die Temperaturmeßstelle lag in einem druckfesten Thermometer-

schutzrohr, das bis in die Nähe des Autoklavenbodens reichte. Zur Verbesserung des Wärmeübergangs wurde das Schutzrohr mit einem Öl niedrigen Dampfdrucks gefüllt.

Zur Temperaturmessung wurde ein edelstahlummanteltes Miniaturthermoelement (1,5 mm Außendurchmesser des Typs Eisen-Konstantan der Fa. Philips, Hamburg) verwendet. Als Vergleichsstelle diente ein gleichartiges Thermoelement in einem Eis-Wasser-Gemisch. Anzeigegerät war ein automatisch kompensierender Pultschreiber des Typs PM 8100 der Fa. Philips. Das Gerät besitzt eine Genauigkeit von 0,25 % und eine Reproduzierbarkeit von 0,1 % vom jeweiligen Endausschlag.

Die gesamte Anordnung zur Temperaturmessung wurde in regelmäßigen Abständen an Temperaturfestwerten hochreiner Substanzen geeicht. Es wurden der Schmelzpunkt von Wasser und die Siedepunkte von Wasser, Naphtalin und Benzophenon verwendet. Die in der Literatur angegebenen Temperaturfestwerte wurden hinsichtlich des jeweiligen Luftdrucks korrigiert. Über einen Zeitraum von zwei Jahren war eine Veränderung der Temperaturanzeige nicht nachweisbar.

Bei einer Ablesegenauigkeit von $0,3^{\circ}\text{C}$ und dem genannten Meßgerätefehler ist im Temperaturbereich von 200°C die Temperatur auf $\pm 0,8^{\circ}\text{C}$ oder über den gesamten Temperaturbereich ab 50°C besser als $\pm 0,5\%$ definiert.

Die Druckmessung wurde mit zwei voneinander unabhängigen Meßgeräten vorgenommen. Feinmeßmanometer des Bourdon-Typs der Fa. Dreyer, Rosenkranz und Droop ermöglichten das bequeme Ein-

stellen und Ablesen des momentanen Drucks. Eine Meßanordnung mit Dehnungsmeßstreifen zeichnete den Druckverlauf über der Zeit auf. Diese Meßanordnung besteht aus Druckaufnehmer mit einer Vollbrückenschaltung aus Dehnmeßstreifen (120Ω), Trägerfrequenzmeßbrücke zur Erzeugung einer konstanten Trägerfrequenz und zur Verstärkung, sowie einem Pultschreiber zur Aufzeichnung der Meßgröße. Die Druck-Meßvorrichtungen wurden in regelmäßigen Abständen mit einer Druckwaage geeicht.

Die Ablesegenauigkeit bei der Messung des Systemdrucks war in der Regel besser als 0,1 % des jeweiligen Drucks. Die geschätzte Genauigkeit der Druckmessung liegt bei ca. $\pm 0,5$ at oder 0,2 % bei 250 at.

3.2.5 Analysenapparat

Die in Abb. 9 dargestellte Analysenapparat diente dazu, den flüssigen Anteil der Proben vom gasförmigen Anteil zu trennen, und die abgetrennte Gasmenge zu bestimmen.

Der aus Glas bestehende Teil der Analysenapparat wurde an das Entspannungsventil mit einem Metall-Glas Übergangsschliff angeschlossen. Der nachfolgende Czako-Hahn ermöglichte die wahlweise Einleitung der Proben in die Analysenapparat, das Ausblasen ins Freie, sowie das Evakuieren des Teils zwischen Entspannungsventil und Kühlfallen. In den an den Hahn anschließenden zwei Kühlfallen verschiedener Bauart (3) wurde Gas- und flüssiger Anteil der Proben intensiv gekühlt und durch mehrmalige Veränderungen der Strömungsgeschwindigkeit getrennt. Die Kühlfallen wurden mit einer Methanol-Trockeneis-Mischung

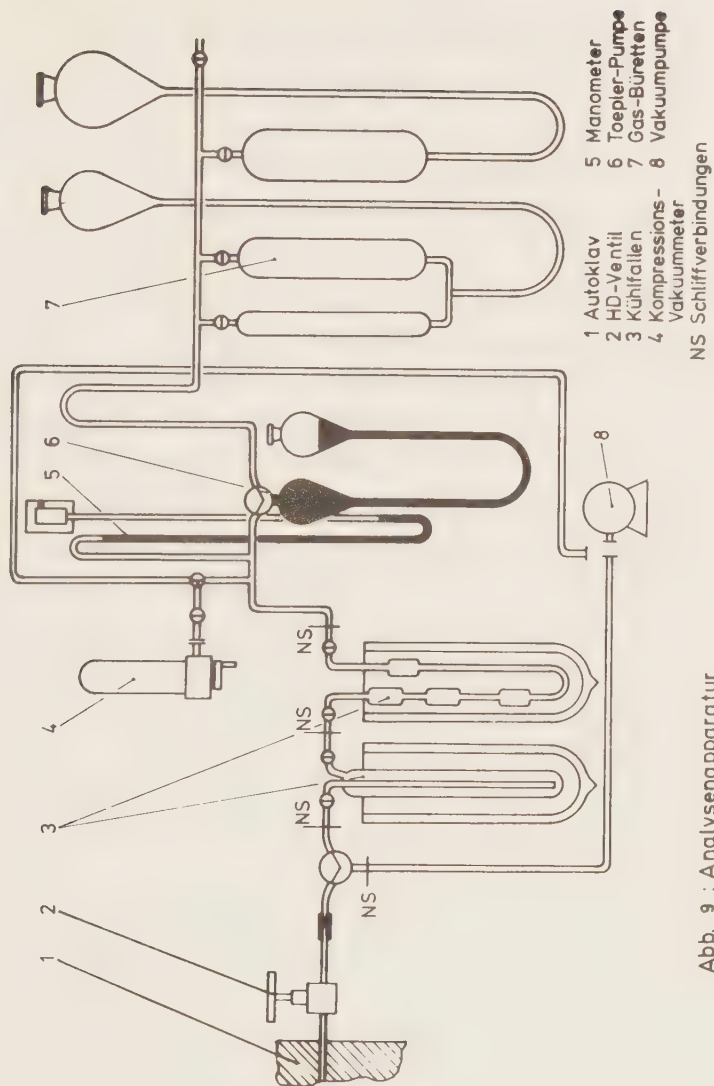


Abb. 9 : Analysenapparat

auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temperatur haben die verwendeten Kohlenwasserstoffe einen Dampfdruck von weniger als 0,1 Torr.

Der Druck in der Analysenapparatur wurde im Bereich von 50 bis 760 Torr mit Hilfe des quecksilbergefüllten U-Rohr-Manometers (5) und im Bereich von 10^{-3} bis 50 Torr mit Hilfe eines Kompressionsvakuummeters nach Kammerer (4) bestimmt. Dieses Gerät wurde während der Probenahme abgesperrt, um das Volumen der Analysenapparatur möglichst klein zu halten.

Über einen Dreiwegehahn und eine Kühlfalle war die Analysenapparatur an eine zweistufige Gasballastpumpe (8) der Fa. Leybold-Heraeus angeschlossen. Mit deren Hilfe konnte die Analysenapparatur auf ca. 0,05 Torr evakuiert werden.

Die handbetätigte Toepler-Pumpe (6) gestattete das quantitative Umpumpen des von den Proben abgetrennten Gases in die Gasbüretten (7). Die Volumina der Gasbüretten (50, 400, 1000 cm^3) waren so abgestimmt, daß immer eine gewisse Mindestgenauigkeit der Gasmengenbestimmung gewährleistet war.

Die Gasbüretten bestanden aus kalibrierten Glasrohren, die einzeln absperrbar und zum Druckausgleich mit Niveaugefäßen verbunden waren. Als Absperrflüssigkeit diente mit Stickstoff bzw. Wasserstoff gesättigtes Wasser. Zur Verbesserung der Ablesegenauigkeit wurde der Sperrflüssigkeit eine geringe Menge eines Netzmittels zugesetzt, das die Oberflächenspannung des Wassers und damit den auftretenden Meniskus verringerte. Die Ablesegenauigkeit für die Höhe der Sperrflüssigkeit lag bei $\pm 0,25\text{ mm}$, entsprechend einem Gasvolumen in den

Büretten I, II und III von ± 1 , $\pm 0,5$, $\pm 0,1 \text{ cm}^3$, oder einem maximalen Fehler im jeweiligen Arbeitsbereich der Büretten von weniger als $\pm 0,5 \%$. Die Gasbüretten waren von Luftströmungen geschützt aufgestellt. Ihre Temperatur wurde mit eichfähigen Quecksilberthermometern mit einer Ablesemöglichkeit von $\pm 0,05^\circ \text{C}$ bestimmt. Der Luftdruck wurde mit einem Präzisionsbarometer mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm 0,1 \text{ Torr}$ ermittelt.

Sämtliche Verbindungsleitungen der Analysenapparatur waren aus Kapillarrohren. Alle Schliffe wurden mit Silikon-Hochvakuumfett der Fa. Wacker gefettet.

Die Apparatur zeichnet sich durch ihre Einfachheit und Handlichkeit aus. Dadurch ist es leichter, auftretende systematische Fehler und zufällige Fehler zu lokalisieren und zu beseitigen. Die Zeit für eine Gleichgewichtsmessung ist gegenüber komplizierten Apparaturen dadurch wesentlich reduziert, daß die Stillstandzeiten, die durch Arbeiten wie Reinigung, Einfüllen, Wechseln des vermessenen Systems, Reparaturen und dergl. anfallen, kleiner sind.

Folgende Nachteile sind dabei jedoch in Kauf zu nehmen: Druckabfall bei Probenahme, mögliche teilweise Entmischung der Proben vor dem Probenventil und damit Verfälschung der Proben, sowie weniger gleichmäßige Temperaturverteilung im Autoklaven bei der verwendeten Heizung als bei Thermostatisierung durch ein Flüssigkeitsbad.

3.3 Versuchsdurchführung

Der zeitliche Ablauf bei der Versuchsdurchführung war fol-

gendermaßen:

1. Vorbereitung der Apparatur
2. Gleichgewichtseinstellung
3. Probeentnahme
4. Analyse der Proben

3.3.1 Vorbereitung der Apparatur

Nach dem Zusammenbau der Apparatur sowie nach jedem Entleeren der Apparatur wurde der Druckteil mit nachgereinigtem Stickstoff auf Dichtigkeit überprüft. War ein meßbarer Druckabfall über einen Zeitraum von 4 - 6 Stunden eingetreten, wurde die Apparatur als nicht dicht angesehen. Leckstellen wurden mit Hilfe von Seifenlösung aufgespürt und beseitigt. Die Dichtigkeit der Ventile wurde auf sehr empfindliche Art überprüft, indem sie an das Manometer der Analysenapparatur angeschlossen wurden.

Nach der Probe auf Dichtigkeit wurde die Apparatur entspannt, mit dem später verwendeten Gas gespült und mit der Vakuumpumpe auf mindestens 0,1 Torr ausgepumpt. Über das Nadelventil 2 (Abb. 9) wurden nun, nach Abtrennen der Vakuumpumpe, ca. 350 bis 400 cm³ des Kohlenwasserstoffs bzw. Kohlenwasserstoffgemischs in den evakuierten Autoklaven gesaugt. Diese Einfüllmenge ergab eine Phasengrenzfläche etwa in halber Höhe des Autoklaveninnenraums. Der Druck im Autoklaven wurde dann durch Zugabe von Stickstoff auf etwas mehr als Atmosphärendruck erhöht und schließlich die Autoklavenheizung eingeschaltet.

3.3.2 Gleichgewichtseinstellung

Nach Erreichen der Solltemperatur wurde unter stetigem Rühren aus der Gasflasche über den Umfüllkompressor Gas in den Autoklaven gedrückt, bis der Druck etwa 10 - 20 Atmosphären über dem gewünschten Gleichgewichtsdruck lag. Nachdem die durch das Einbringen des Gases gestörte Temperatur sich wieder auf Solltemperatur eingestellt hatte, wurde noch ca. 30 Minuten lang bei überhöhtem Druck gerührt. Danach wurde auf den gewünschten Druck entspannt und weiter mindestens zwei Stunden gerührt, immer jedoch so lange, daß sich während 1 Stunde der Druck in der Apparatur nicht mehr änderte. Dies wurde als Anzeichen dafür angesehen, daß sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Im allgemeinen änderte sich der Druck schon nach 15 bis 30 Minuten nicht mehr. In Ausnahmefällen (starke Abhängigkeit der Konzentration vom Druck, kritisches Gebiet) war jedoch auch noch nach 5 Stunden eine Druckänderung festzustellen.

Nach Erreichen konstanten Druckes wurde der Rührer abgestellt, um die Trennung der Phasen zu ermöglichen. Im allgemeinen genügte eine Wartezeit von 2 Stunden, um eine vollständige Trennung der Phasen zu erhalten. In Ausnahmefällen (krit. Gebiet) wurde bis zu 3 Tagen mit der Probenahme gewartet.

Da die Vorgänge der Entgasung einer Flüssigkeit und die Kondensation einer Flüssigkeit aus einem Gas bei Druckerniedrigung schneller ablaufen als die umgekehrten Vorgänge, wird üblicherweise vor dem Einstellen des gewünschten Gleichgewichtsdruckes ein etwas höherer Druck erzeugt und nach einer gewissen Zeit auf den gewünschten Druck entspannt. So wird

eine Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung für die flüssige Phase im gesamten Druckbereich vom Dampfdruck der unterkritischen Komponente bis zum kritischen Druck 1. Ordnung erreicht. In der Gasphase wird durch zunächst überhöhten Druck die Gleichgewichtseinstellung nur oberhalb des kritischen Punktes 2. Ordnung beschleunigt, darunter jedoch verlangsamt, da hier bei Druckerniedrigung mehr Schwerflüchtiges aus der flüssigen Phase in die Gasphase übergehen muß.

In der Nähe des kritischen Bereiches konnte trotz langer Wartezeiten bis zur Probenahme (bis zu 70 Stunden) z. T. keine vollständige Trennung der Phasen erzielt werden. Dies wird auf mögliche Inhomogenitäten des Temperaturfeldes im Autoklaven zurückgeführt. Die dadurch hervorgerufene Konvektion ist möglicherweise der Grund dafür, daß bei etwa gleicher Dichte der beiden Phasen im kritischen Gebiet keine vollständige Phasentrennung eintritt.

3.3.3 Probenentnahme

Vor der Probenahme wurde die Analysenapparatur vom Entspannungsventil bis zur Toepler-Pumpe auf ca. 0,1 Torr evakuiert und der evakuierte Teil auf Dichtigkeit geprüft. Erst dann wurden die Dewar-Gefäße mit der Kältemischung über die Kühlfallen gestülpt. Vor dem Einströmen der Proben in die Kühlfallen wurde über den Czako-Hahn das Totvolumen abgelassen, der Teil nach dem Ventil wieder evakuiert und mit den Kühlfallen verbunden. Danach wurde das Hochdruckventil erneut vorsichtig geöffnet. Die Probe strömte in die Kühlfallen. Die Geschwindigkeit der Probenahme ließ sich an der Druckzunahme in den Kühlfallen am Manometer ablesen

und einstellen. War nahezu Atmosphärendruck erreicht, wurde das Hochdruckventil geschlossen.

Der Druck im Autoklaven nahm während der Probenahme um maximal 0,5 % ab. Vor der Entnahme der nächsten Probe, die ca. 10 Minuten später erfolgte (eine Probe der anderen Phase), wurde der ursprüngliche Druck nicht wiederhergestellt. Die durch die anschließende Analyse der Probe gewonnenen Konzentrationswerte wurden dem ursprünglichen Druck zugeordnet. Vergleichende Messungen durch viermaliges Probenehmen mit einem Gesamtdruckabfall von 1,5 % hatten gezeigt, daß sich die Konzentrationswerte in dieser Zeit innerhalb der erreichten Analysengenauigkeit nicht veränderten.

Systematisches Variieren der Strömungsgeschwindigkeit bei der Probenahme zeigte im untersuchten Bereich von ca. 50 ml/min bis 500 ml/min keine signifikante Abhängigkeit der Konzentration. Die von Reinhartz [186] festgestellte Abhängigkeit der Konzentration von der Strömungsgeschwindigkeit der Proben ist wahrscheinlich auf das von ihm verwendete Probeentnahmesystem zurückzuführen, bei dem nach Schließen des Hochdruckventils die Probeleitungen nicht leergepumpt wurden und damit eine von der Strömungsgeschwindigkeit der Proben abhängige Menge Flüssigkeit in den Probeleitungen zurückblieb.

Bei jeder Messung wurden von jeder Phase zwei Proben untersucht. Im Bedarfsfall wurden auch mehr Proben analysiert.

3.3.4 Durchführung der Analyse

Mit der aus einem Pumpgefäß und einem Ausgleichsgefäß be-

stehenden Toeplerpumpe wurde das Gas aus den Kühlfallen und den Probeleitungen in die Gasbüretten umgepumpt. Der erreichte Enddruck lag bei ca. 3 Torr. Er wurde am Manometer abgelesen, der Restdruck wurde bei der Bestimmung der Gasmenge berücksichtigt. Der erreichte Enddruck von 3 Torr lag weit unter dem Dampfdruck der verwendeten Kohlenwasserstoffe bei Zimmertemperatur (ca. 40 Torr), so daß gewährleistet war, daß die gesamte, in den Probeleitungen auskondensierte Kohlenwasserstoffmenge in die Kühlfallen überdestilliert war. Die Gasmenge wurde nach Druckausgleich mit dem Niveaugefäß als Menge verdrängten Wassers abgelesen, und die Temperatur der Büretten, sowie der Luftdruck bestimmt. Die Kühlfallen wurden nun abgesperrt, aus der Analysenapparatur entfernt und durch neue für die nächste Probe ersetzt.

Die Menge der Kohlenwasserstoffe wurde durch Differenzwägung der Kühlfallen bestimmt. Deshalb wurden vor der Probenahme die leeren Kühlfallen mit Azeton gereinigt, die Schliffe gefettet, mittels durchgesaugter Luft innen getrocknet und für etwa 12 Stunden in einen Exsikkator gelegt. Die so vorbereiteten Kühlfallen wurden anschließend leer mit Luft gewogen. Nach der Probenahme ließ man die verschlossenen Kühlfallen mit den Proben liegen, bis sie Raumtemperatur angenommen hatten. Dann wurden sie von außen gereinigt, für 12 Stunden in den Exsikkator gegeben und anschließend nach Druckausgleich mit der Außenluft gewogen.

Die in den Kohlenwasserstoffproben bei -78°C und einem Druck von 3 Torr gelöste Menge an Gas wurde als vernachlässigbar angesehen. In dem abgetrennten Gas konnten bei der gas-

chromatographischen Untersuchung mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor keine Kohlenwasserstoffe gefunden werden.

Bei den Messungen am ternären System wurden die kondensierten Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch untersucht. Dazu wurde ein Gaschromatograph der Fa. Pye-Unicam vom Typ 104 Modell 44 verwendet. Die Analysenbedingungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe eines angeschlossenen elektronischen Integrators. Bei jeder Untersuchung wurden die Korrekturfaktoren in der Nähe der Probenkonzentration erneut bestimmt.

Tabelle 3: Bedingungen der gaschromatographischen
Analyse

Detektor:	Wärmeleitfähigkeitszelle/WLD
Brückenstrom:	180 mA
Temperatur:	Säulentemperatur: 110° C
	Detektortemperatur: 120° C
Probenmenge:	0,5 µl
Trennsäule:	gepackte Säule, 1,5 m lang, 6 mm Außen- durchmesser, 5 mm Innendurchmesser
Stationäre	
Phase:	10 % Trikresylphosphat auf Kieselgur
	0,15 - 0,2 mm
Trärgas:	nachgereinigter Wasserstoff, Durchfluß 50 ml/min.

3.4 Verwendete Substanzen

Die benutzten Kohlenwasserstoffe wurden von der Firma Fluka, Eschborn/Taunus in der handelsüblichen Qualität "purum" mit einer garantierten Reinheit von mehr als 99 Mol% bezogen. Den verwendeten Stickstoff lieferte die Fa. Linde AG, Nürnberg, in der ebenfalls handelsüblichen Qualität "Nachgereinigter Stickstoff".

Die Substanzen wurden gaschromatographisch auf ihre Reinheit untersucht. Die Untersuchung bestätigte die Angaben der Lieferfirmen. Eine weitere Reinigung der Substanzen wurde daher nicht unternommen. Die Daten der verwendeten Substanzen sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: Verwendete Substanzen

Substanz	Methyl- cyclo- hexan	n-Heptan	2,2,4-Trimethyl- pentan	Stick- stoff	Wasser- stoff
relative Molmasse	98,18	100,20	114,22	28,016 [†]	2,016 [†]
Siedepunkt, °C 760 Torr,	100,9	98,4	99,3	-195,82 [†]	-252,77 [†]
kritische Daten					
T _K , °C	299,1	266,85	271	-146,9 [†]	-239,9 [†]
P _K , at	34,3	28,88	25,5	34,5 [†]	13,22 [†]
ρ _K , g/cm ³	0,267	0,2341	0,237	0,311 [†]	0,0301 [†]
Bezugsquelle	Fluka	Fluka	Fluka	Linde	Linde
Mindestrein- heit, mol%	99,4	99,7	99,9	> 99,98	
hauptsächliche Verunreinigungen					
Substanz, mol%		1,2-Dimethyl- cyclopentan, 3-Aethylpentan		Sauerstoff < 0,02 CO ₂ 0,00	
Dichte (bei 20°C)					
Literaturwert	0,7964	0,6836	0,6877	-	-
gemessen	0,768	0,682	0,690	-	-
Brechungs- index (20°C)n _D ¹⁵					
Literaturwert	1,42535	1,38777	1,39163	-	-
gemessen	1,4233	1,382	1,3918	-	-

[†] Landolt-Börnstein, Band IV, Teil 4 a

3.5 Kontrolle der Meßmethode

Zur Überprüfung der Meßmethode wurde ein Teil der 151° Isotherme des Systems 2,2,4-Trimethylpentan - Wasserstoff vermessen.

Dieses System wurde von Dean und Tooke [49] im Bereich von 38 bis 150° C und Drucken bis zu 360 at, sowie von Peter und Reinhartz [153] im Bereich von 150 bis 226° C und bis zu Drucken von 1100 at untersucht.

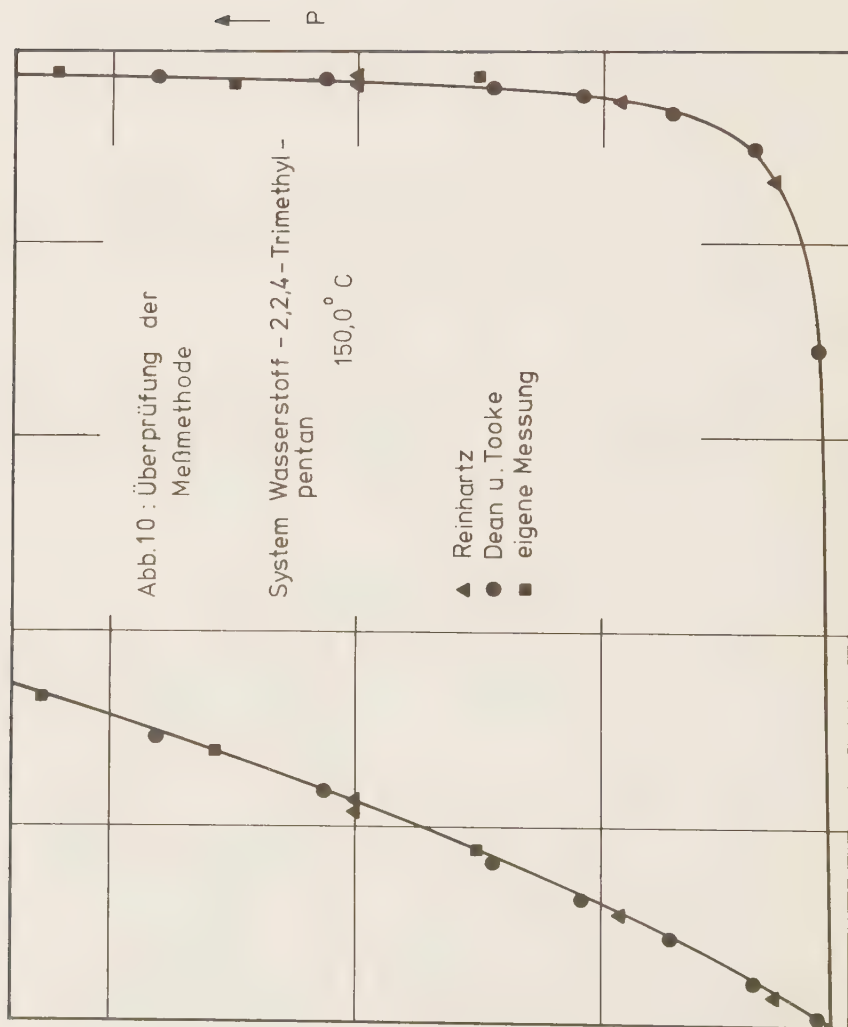
Die eigenen Meßwerte bei 150° C sind mit denen der angegebenen Autoren in Abb. 10 in einem P,x-Diagramm dargestellt, sowie in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5: Kontrolle der Meßmethode am System
2,2,4-Trimethylpentan - Wasserstoff

eigene Messungen				Interpolierte Werte nach Peter und Reinhartz [153] und Dean und Tooke [49]		
P (at)	T (°C)	x_{N_2}	y_{N_2}	T (°C)	x_{N_2}	y_{N_2}
151.0	150.0	0.183	0.973	150.8	0.178	0.959
256.0		0.281	0.963		0.276	0.968
326.0		0.331	0.976		0.336	0.973

Die Meßwerte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit von ca.

[†] 0,01 im Molenbruch überein.



3.6 Auswertung der Meßergebnisse

Ein Phasengleichgewicht ist nach Bestimmung der Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Phasen festgelegt. Von diesen Größen können Druck und Temperatur direkt gemessen werden. Die Zusammensetzung der Phasen wird aus einer im Vergleich zur Gesamtmenge der Phase kleinen Probenmenge bestimmt. Dazu wird die Probe in ihre einzelnen Bestandteile zerlegt, wie weiter oben beschrieben ist.

1. Bestimmung der Gasmenge

Die Molzahl der Überkritischen Komponente N_G der entnommenen Probe setzt sich zusammen aus:

Der Molzahl Gas in den Büretten N_B , der nicht umgepumpten Gasmenge N_R , die in den Probegefäßen und Probeleitungen verblieben ist, aus der Molzahl Luft N_K , die durch Undichtigkeiten in die Analysenapparatur eingedrungen sind, sowie der Molzahl Gas N_{GL} , die in den gekühlten Kohlenwasserstoffen gelöst ist.

$$N_G = N_B + N_R - N_K + N_{GL} \quad (1)$$

Die Molzahlen wurden mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ermittelt. Demnach ergibt sich die Molzahl Gas in den Büretten zu:

$$N_B = \frac{(p_O - p_{SH_2O}) \cdot V_B}{R \cdot T_B} \quad (2)$$

Es bedeuten:

p_O - Luftdruck

p_{SH_2O} - Sättigungsdampfdruck des Wassers
bei Bürettentemperatur

V_B	-	Gasvolumen in der Bürette
T_B	-	Bürettentemperatur ($^{\circ}\text{K}$)
R	-	Gaskonstante

Das Gas sättigt sich in den Büretten mit Wasser. Deshalb mußte zur Ermittlung der Gasmenge der Dampfdruck des Wassers vom Luftdruck abgezogen werden.

Die Molzahl des Restgases in der Analysenapparatur (ohne Büretten) ergibt sich zu:

$$N_R = \frac{P_R \cdot V_{pG}}{R \cdot T_{pM}} \quad (3)$$

Darin bedeuten:

P_R	-	Restdruck in der Analysenapparatur nach dem Umpumpen
V_{pG}	-	Gesamtvolumen der Analysenapparatur vor der Toepler-Pumpe
T_{pM}	-	mittlere Temperatur der Analysenapparatur

Die mittlere Temperatur der Analysenapparatur (ohne Büretten) wurde nach der folgenden Beziehung ermittelt:

$$T_{pM} = \frac{V_{pK} \cdot T_K + V_{pS} \cdot T_B}{V_{pG}} \approx \frac{3/4 V_P \cdot T_K + (1/4 \cdot V_P + V_{pS}) \cdot T_B}{V_{pG}} \\ \text{const.} \quad (4)$$

mit: V_{pK}	-	gekühltes Volumen
V_P	-	Gesamtvolumen der Kühlfallen
V_{pS}	-	ungekühltes Volumen der Analysenapparatur (ohne Büretten) $V_{pS} = V_{pG} - V_P$

T_K - Temperatur der Kältemischung

Die mittlere Temperatur der Analysenapparatur wurde als praktisch konstant angesehen.

Für die zugeströmte Luft während der Analyse gilt:

$$N_K = \frac{\Delta p_A \cdot V_{pG}}{R \cdot T_{pM}}, \quad (5)$$

worin Δp_A die durch Undichtigkeit bedingte Druckzunahme in der Apparatur während der Analyse bedeutet. Vor jeder Probe-
nahme wurde die Größe Δp_A bestimmt. Die Druckzunahme Δp_A war
während den höchstens 10 Minuten dauernden Analysen nicht
größer als 1 Torr. Dies bedeutet, daß das Korrekturglied N_K
etwa 0,15 % vom Gesamtbetrag N_G ausmacht. Die in der Proben-
flüssigkeit bei -78°C und 3 Torr gelöste Gasmenge wurde als
vernachlässigbar betrachtet: $N_{GL} \approx 0$. Die Größe N_R hat gegen-
über der Gasmenge in den Büretten N_B den Charakter einer Kor-
rektur, die im Normalfall kleiner als 0,5 % war.

2. Bestimmung der Flüssigkeitsmenge

Die Menge der in den Proben enthaltenen Kohlenwasserstoffe
wird durch Wägung jeweils der leeren und gefüllten Kühl-
fallen bestimmt.

Die Masse der Kühlfallen bei der Wägung in Luft setzt sich
zusammen aus der Masse der leeren Kühlfallen und der Masse
der in ihnen enthaltenen Luft:

$$G_o = G + G_{L1} \quad (6)$$

mit: G - Masse der leeren Kühlfalle

G_{L1} - Masse der in der Kühlfalle enthaltenen Luft

Für die Masse der Kühlfallen mit Probe gilt:

$$G_P = G + G_{L2} + G_F + G_R \quad (7)$$

mit: G_{L2} - Masse der in der Kühlfalle mit Probe enthaltenen Luft

G_F - Masse der Probenflüssigkeit

G_R - Masse des nicht ausgepumpten Gases

Somit ergibt sich die gesuchte Menge der Probenflüssigkeit zu:

$$G_F = (G_P - G_O) + \Delta G_L - G_R \quad (8)$$

$$\text{mit } \Delta G_L = G_{L2} - G_{L1}.$$

Die Größe $G_P - G_O$ entspricht der Differenz der Wägungen.

Die Masse des Restgases und die Massendifferenz der in den Kühlfallen enthaltenen Luft erhält man aus den nachfolgenden Beziehungen:

$$G_R = \frac{p_r \cdot V}{R \cdot T_{PM}} \cdot M_G \quad (9)$$

$$\Delta G_L = \frac{V}{R \cdot T_R} \cdot (p_{O1} - p_{O2} + p_{SK}) \quad (10)$$

mit M_G - relative Molmasse des Gases

M_L - relative Molmasse der Luft

T_R	-	Raumtemperatur an der Waage
P_{SK}	-	Dampfdruck der Kohlenwasserstoffe bei T_R
P_{O1}, P_{O2}	-	Luftdruck bei Wägung der leeren und gefüllten Kühlfallen

Die Größen G_R und ΔG_L haben gegenüber der Größe $(G_p - G_o)$ wieder den Charakter von Korrekturen.

G_R war bei Proben der flüssigen Phase immer vernachlässigbar klein und überstieg bei Proben der Gasphase in der Regel nicht 0,1 %. ΔG_L betrug etwa 5 mg. Dies waren bei Proben der flüssigen Phase 0,5 % von $G_p - G_o$ (Probenmenge 1 g), und bei Proben der Gasphase 3 % (Probenmenge 0,2 g).

Die Anzahl der Mole Flüssigkeit wird aus der Beziehung

$$N_F = \frac{G_F}{M_F}$$

ermittelt. M_F bedeutet die relative Molmasse des Kohlenwasserstoffs. Bei einer Flüssigkeitsmischung, im Falle der ternären Messungen ist für M_F die mittlere rel. Molmasse einzusetzen. Letzere ist aus dem Ergebnis der gaschromatographischen Analyse zu ermitteln.

Der Molenbruch der Komponenten ergibt sich durch Anwendung der Beziehung:

$$X_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (11)$$

Die Auswertung wurde auf einem programmierbaren Tischrechner der Fa. Hewlett-Packard, Modell 9100 A vorgenommen. Dies rechtfertigte das Mitführen der Korrekturen bei allen Auswertungen.

3.7 Experimentelle Ergebnisse

3.7.1 Binäre Systeme

Die Systeme Stickstoff - n-Heptan und Stickstoff - Methylcyclohexan wurden bei Temperaturen von 103, 140, 180, 199 und 224° C und Drucken bis 500 at untersucht. Die Isothermen bei 103° C und 140° C wurden nur soweit vermessen, daß sich aus den binären Meßpunkten die Anpassungsparameter für die Berechnung der Gleichgewichtsisothermen bestimmen ließen und eine Aussage über die Übereinstimmung von Experiment und Berechnung möglich wurde. Hierauf wird später noch eingegangen (Kapitel 4, S. 90 ff.).

Das Gebiet in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes 1. Ordnung konnte mit der beschriebenen Meßapparatur nicht oder zumindest nicht sicher erfaßt werden. Verlässliche Messungen sind mit der verwendeten Apparatur nur bis zu einem Druck möglich, der etwa 90 % des kritischen Systemdrucks bei gegebener Temperatur entspricht. Die angegebenen kritischen Punkte 1. Ordnung wurden durch Extrapolation bestimmt. Deshalb sind diese Werte möglicherweise mit größeren Fehlern behaftet.

3.7.1.1 Das System n-Heptan - Stickstoff

Die Ergebnisse der Messungen am binären System n-Heptan - Stickstoff sind in Abb. 11 und 12 im Druck-Konzentrations-Diagramm (P,x-Diagramm) und im Temperatur-Konzentrations-Diagramm (T,x-Diagramm) dargestellt, sowie in Tabelle 7 tabellarisch zusammengefaßt. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind im Anhang in Tabelle 21 aufgeführt.

Die kritischen Punkte 1. und 2. Ordnung sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Temperatur (°C)	Dampf- druck C ₇ H ₁₆ (at)	krit. Punkt 1. Ordnung +		krit. Punkt 2. Ordnung	
		P (at)	X	P (at)	y
79.4 ⁺⁺	0.562	780	0.870	120	0.985
103.0	1.189	615	0.835	135	0.972
140.0	2.931	445	0.805	145	0.935
180.0	6.85	330	0.860	155	0.890
199.0	9.685	255	0.700	165	0.835
224.0	14.636	195	0.660	160	0.735

* Extrapoliert

⁺⁺ Meßwerte nach Akers et al. [2]

Tabelle 6: Kritische Punkte 1. und 2. Ordnung im System
n-Heptan - Stickstoff

Allgemein zeigt das System Stickstoff - n-Heptan im untersuchten Temperaturbereich einen mit steigender Temperatur stetig sinkenden kritischen Druck. Bei höheren Drucken nimmt die Löslichkeit des Stickstoffs in der flüssigen Phase mit der Temperatur zu. Ebenso nimmt die Löslichkeit der Gasphase für n-Heptan mit steigender Temperatur zu.

Abbildung 13 stellt die Gleichgewichtsmessungen in der Form von Verteilungskoeffizienten (K-Werte) dar. Diese sind als Verhältnis des Molenbruchs einer Komponente in der Gasphase

zum Molenbruch derselben Komponente in der flüssigen Phase definiert: $K_1 = y_1/X_1$. In Abbildung 14 sind die Meßergebnisse im Vergleich zu denen von Eicke [54] für die Isothermen bei 103, 140 und 180° C und Akers, Kehn und Kilgore [2] bei 180° C dargestellt.

Die Übereinstimmung der Meßwerte für die flüssige Phase ist relativ gut, das kritische Gebiet der einzelnen Isothermen liegt im gleichen Druckbereich.

Für die Gasphase weichen die Messungen der genannten Autoren von den Meßwerten dieser Arbeit mit zunehmender Temperatur immer mehr ab. Während die Messungen von Eicke in Übereinstimmung mit Akers et al. bis 180° C nur eine geringe Konzentration von 5 Mol% an n-Heptan in der Gasphase anzeigen, liegt die Löslichkeit in der Gasphase nach den Messungen dieser Arbeit am kritischen Punkt 2. Ordnung bei ca. 10 Mol%.

Weiter zeigten die Messungen dieser Arbeit eine stetige Zunahme der Löslichkeit in der Gasphase mit der Temperatur, während in den angeführten Arbeiten die Zunahme der Löslichkeit in der Gasphase insbesondere von 140° C auf 180° C relativ gering ist. Während nach den vorangegangenen Arbeiten von Eicke und Akers und Mitarbeitern die Konzentration von n-Heptan in der Gasphase über größere Bereiche vom Druck unabhängig ist, zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit eine deutliche Abhängigkeit der Konzentration von n-Heptan in der Gasphase vom Druck.

Ähnliche Unterschiede bestehen zwischen den Arbeiten von Roberts und McKetta [190] und Akers, Atwell und Robinson [3]

beim System Stickstoff - n-Butan. Roberts und McKetta vertreten die Ansicht, daß die beträchtlichen Abweichungen ihrer Messungen von denen von Akers et al. darauf zurückzuführen seien, daß der Autoklav von Akers und Mitarbeitern kein Sichtfenster zur Beobachtung der Phasen hatte. Als weitere Fehlerquelle sprechen sie die von Akers verwendete Gasdichtebestimmung als Analysenmethode an. Möglicherweise kann ein Teil der Differenzen darauf beruhen, daß in den Gleichgewichtszellen Temperaturgradienten vorhanden waren, dergestalt, daß die Gasphase kälter war als die flüssige Phase. Dies würde die mit höherer Temperatur wachsenden Abweichungen verständlich machen, da mit steigender Temperatur in der Gleichgewichtszelle auch die Temperaturgradienten zunehmen.

Bei den Messungen, die Eicke [54] durchführte, wurden die Probengefäße mit den davorliegenden Zuleitungen nach Entnahme der Probe nicht evakuiert. Dadurch ist es möglich, daß ein Teil der auskondensierten Kohlenwasserstoffe in den Probeleitungen zurückblieb und nicht vom Gas in die Kühlfallen gespült wurde. So wird ein zu geringer Kohlenwasserstoffanteil in der Gasphase gemessen. Bei Proben der flüssigen Phase wirkt sich dieser Effekt nur wenig aus, da der Kohlenwasserstoffanteil dieser Proben groß ist.

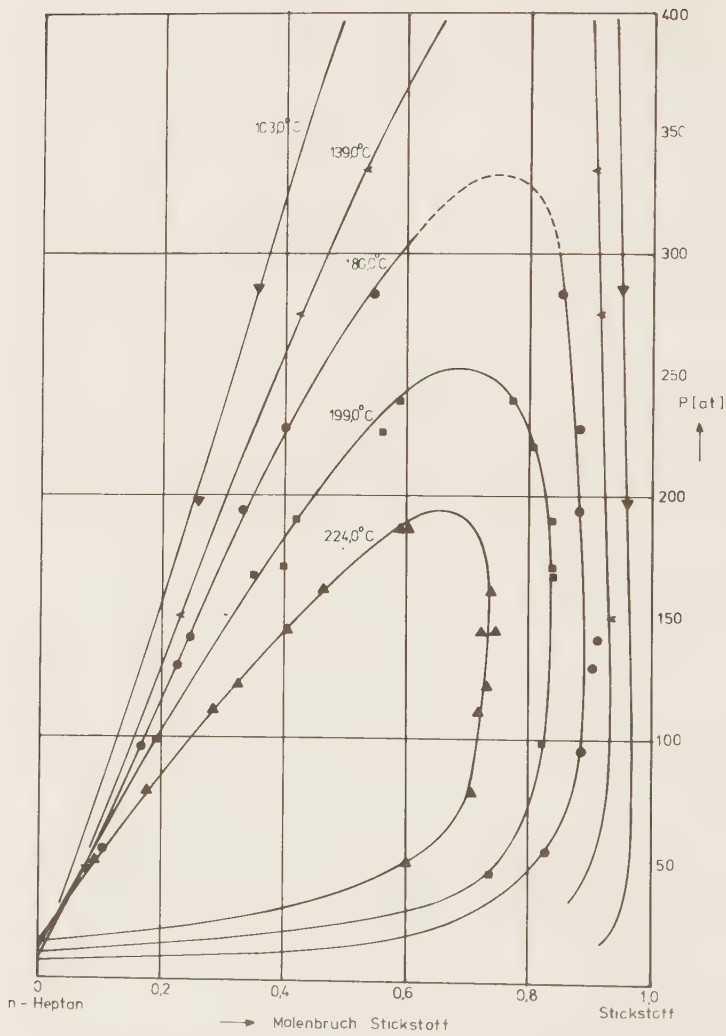


Abb. 11 : P,x-Diagramm des Systems Stickstoff-n-Heptan
Meßergebnisse dieser Arbeit



Abb. 12 : T, x -Diagramm des Systems n-Heptan - Stickstoff

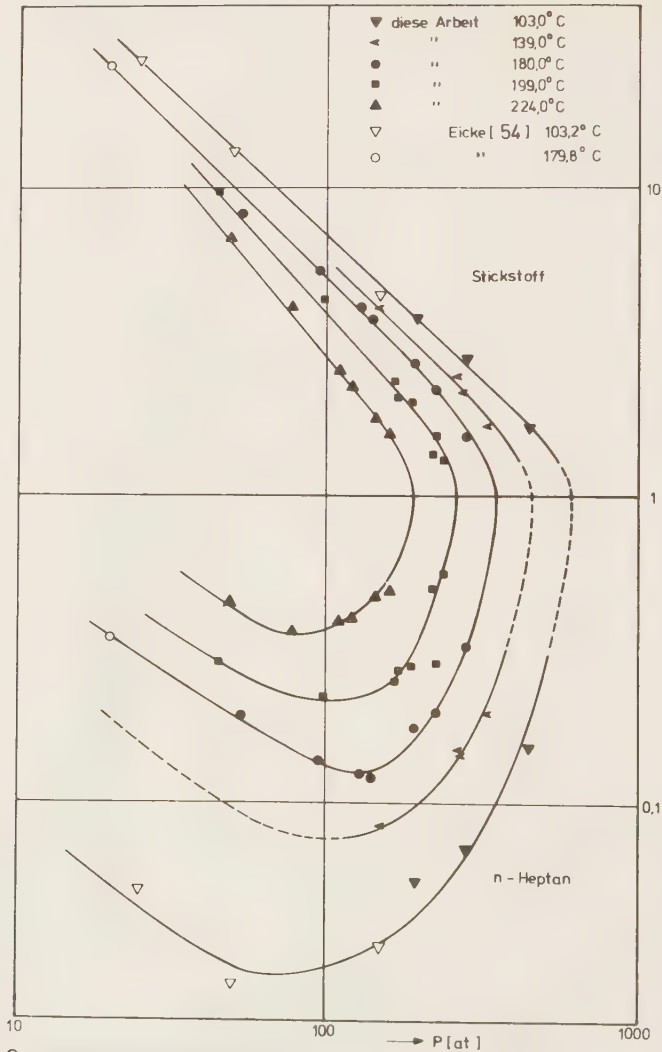


Abb. 13: Verteilungskoeffizienten (K - Faktoren) im System Stickstoff - n - Heptan

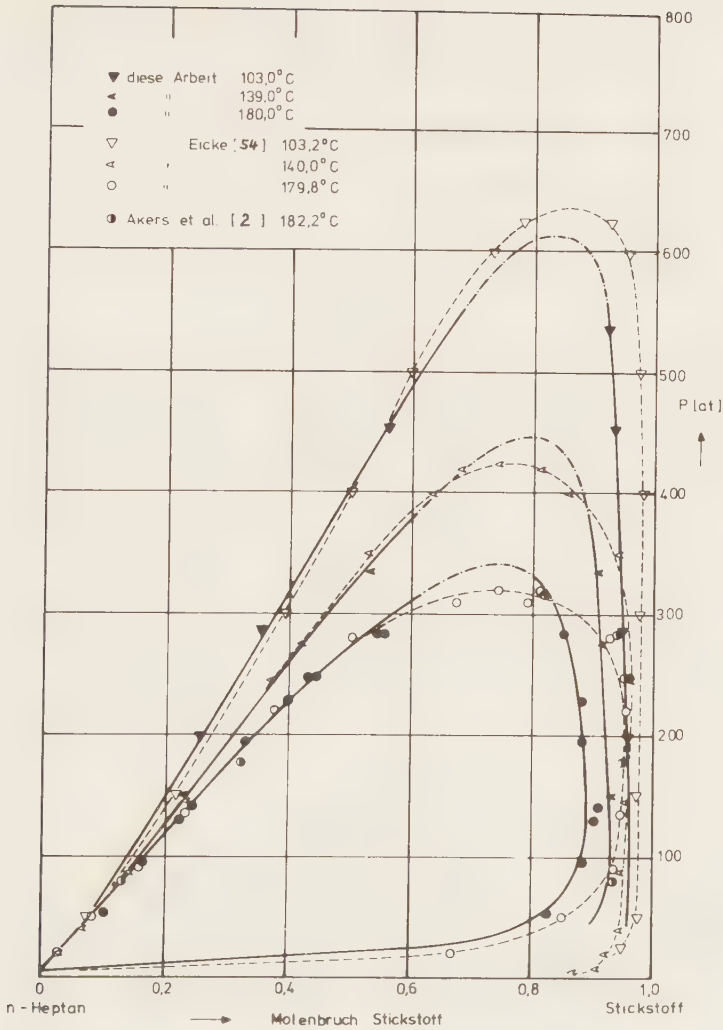


Abb. 14: System Stickstoff - n-Heptan: Vergleich der Meßergebnisse mit Angaben aus der Literatur

Tabelle 7 : System n-Heptan (1) - Stickstoff (2)

Meßergebnisse, bezogen auf eine mittlere Isothermen-
temperatur

Druck [at]	flüssige Phase		Gasphase		K ₁	K ₂
	x ₁	x ₂	y ₁	y ₂		
103.0° C						
197.5	0.745	0.255	0.041	0.959	0.055	3.76
286.0	0.648	0.352	0.050	0.950	0.077	2.78
453.5	0.440	0.560	0.067	0.933	0.153	1.67
536.0			0.077	0.923		
139.0° C						
150.0	0.772	0.228	0.065	0.935	0.084	4.10
275.5	0.579	0.421	0.083	0.917	0.144	2.18
335.0	0.467	0.533	0.092	0.908	0.197	1.70
180.0° C						
53.5	0.899	0.101	0.173	0.827	0.192	8.27
95.2	0.836	0.164	0.115	0.885	0.137	5.39
129.5	0.778	0.222	0.097	0.903	0.125	4.06
141.0	0.756	0.244	0.090	0.910	0.120	3.73
194.2	0.672	0.328	0.118	0.882	0.176	2.69
228.0	0.603	0.397	0.119	0.881	0.197	2.22
283.7	0.457	0.543	0.149	0.851	0.325	1.57

Tabelle 7 : System n-Heptan (1) - Stickstoff (2): Fortsetzung

Druck [at]	flüssige Phase		Gasphase			
	x_1	x_2	y_1	y_2	K_1	K_2
199.0° C						
44.9	0.925	0.075	0.265	0.735	0.287	9.80
98.6	0.812	0.188	0.180	0.820	0.222	4.37
167.3	0.653	0.347	0.162	0.838	0.248	2.37
171.0	0.604	0.396	0.164	0.836	0.271	2.11
190.2	0.584	0.416	0.163	0.837	0.279	2.01
222.0	0.422	0.578	0.210	0.790	0.498	1.37
227.0	0.442	0.558				
221.0			0.195	0.805		
239.0	0.414	0.586	0.229	0.771	0.554	1.31
224.0° C						
48.9	0.913	0.087	0.402	0.598	0.440	6.85
77.7	0.827	0.173	0.294	0.706	0.356	4.09
110.6	0.719	0.281	0.283	0.717	0.393	2.56
122.0	0.678	0.322	0.270	0.730	0.398	2.27
144.4			0.255	0.745		
144.4	0.597	0.403	0.279	0.721	0.468	1.79
160.8	0.539	0.461	0.263	0.737	0.488	1.60
186.2	0.412	0.588	0.398	0.602		

3.7.1.2 Das System Methylcyclohexan - Stickstoff

Die Meßergebnisse am binären System Methylcyclohexan - Stickstoff sind in Abb. 15 und 16 im P,x-Diagramm und im T,x-Diagramm dargestellt. In Tabelle 9 sind die Meßergebnisse tabellarisch zusammengefaßt. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind im Anhang in Tabelle 22, die kritischen Punkte 1. und 2. Ordnung sind in Tabelle 8 wiedergegeben. In Abb. 17 sind die erhaltenen Verteilungskoeffizienten dargestellt.

Temperatur (° C)	Dampf- druck MCH (at)	krit. Punkt 1. Ordnung +		krit. Punkt 2. Ordnung	
		P (at)	x	P (at)	y
180.0	6.134	495	0.725	150	0.908
199.0	8.611	385	0.700	180	0.875
224.0	12.93	310	0.685	190	0.815

+ Extrapoliert

Tabelle 8: Kritische Punkte 1. und 2. Ordnung im System
Methylcyclohexan - Stickstoff

Qualitativ zeigt das System Methylcyclohexan - Stickstoff im untersuchten Bereich das gleiche Verhalten wie das System n-Heptan - Stickstoff. Mit steigender Temperatur sinkt der kritische Druck, die Konzentration von Methylcyclohexan in der Gasphase nimmt zu, ebenso die Löslichkeit von Stickstoff in Methylcyclohexan in der flüssigen Phase.

Abbildung 18 zeigt die Meßergebnisse dieser Arbeit im Vergleich zu denen von Eicke [54] für die Temperaturen 103, 140 und 180° C. Es zeigen sich auch hier die bereits am System n-Heptan - Stickstoff diskutierten Abweichungen, abgesehen davon, daß sich auch die kritischen Bereiche unterscheiden.

3.7.1.3 Vergleich des Verhaltens der beiden binären Systeme

Ein Vergleich der P,x-Diagramme der Systeme Methylcyclohexan - Stickstoff und n-Heptan - Stickstoff zeigt folgendes:

Die Löslichkeit von Stickstoff in den Kohlenwasserstoffen nimmt mit steigender Temperatur zu. Mit steigendem Druck wächst die Löslichkeit bei konstanter Temperatur nahezu linear. Dabei ist die Löslichkeit in n-Heptan größer als die in Methylcyclohexan. Bei 199° C und 150 at lösen sich z. B. in n-Heptan 42,5 Mol% Stickstoff, in Methylcyclohexan dagegen nur 20,2 Mol%. Die Löslichkeitsdifferenz wird mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Druck größer.

Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe in der Gasphase nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei gegebener Temperatur ist die Konzentrationszunahme in der Gasphase bei steigendem Druck jedoch nur gering, wenn man vom kritischen Gebiet absieht. Die Konzentration von n-Heptan in der Gasphase ist bei gleichem Druck und gleicher Temperatur größer als die von Methylcyclohexan. Der Unterschied vergrößert sich mit zunehmender Temperatur. Bei 140° C und 150 at beträgt die Konzentration von n-Heptan in der Gasphase 7 Mol%,

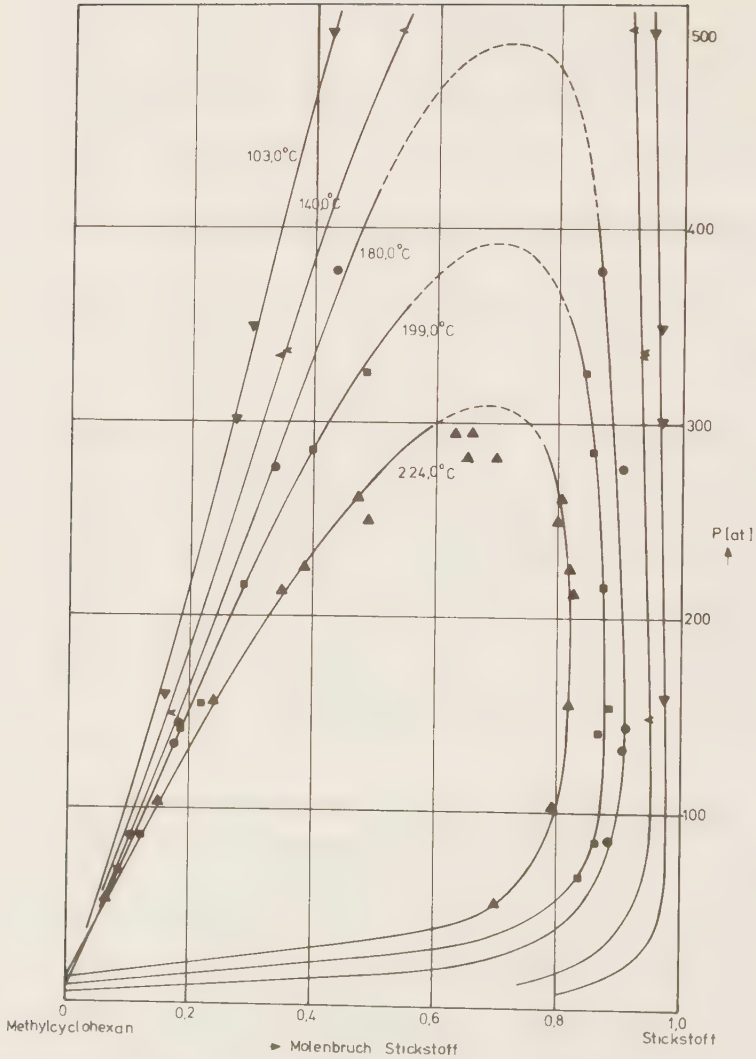


Abb. 15 P, x - Diagramm des Systems Stickstoff - Methylcyclohexan.
Meßergebnisse dieser Arbeit

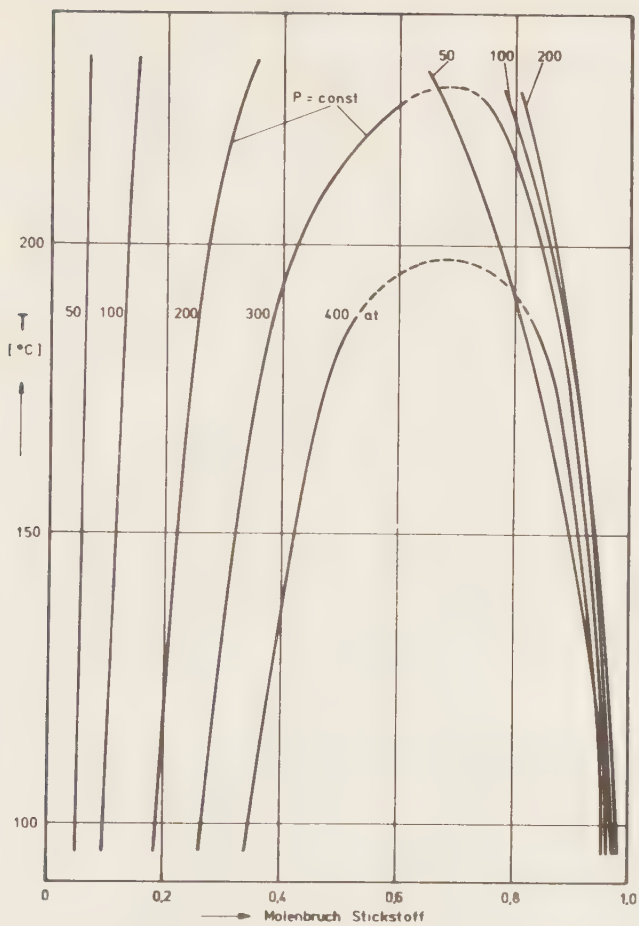


Abb. 16: T,x- Diagramm des Systems Methylcyclohexan-Stickstoff

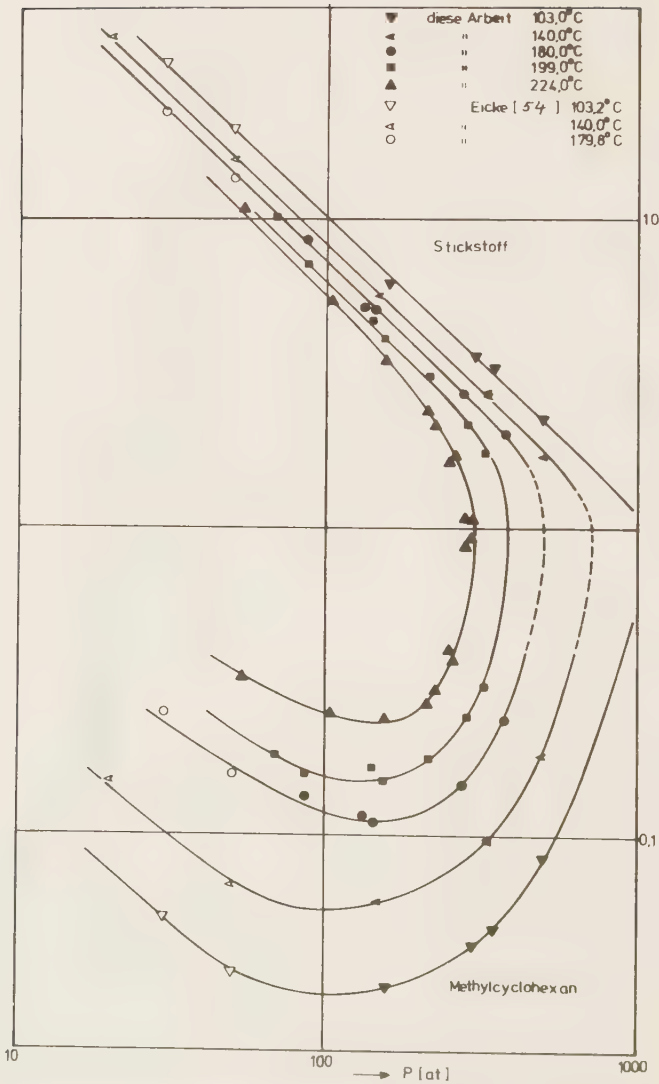


Abb. 17: Verteilungskoeffizienten (K-Faktoren) im System Stickstoff - Methylcyclohexan

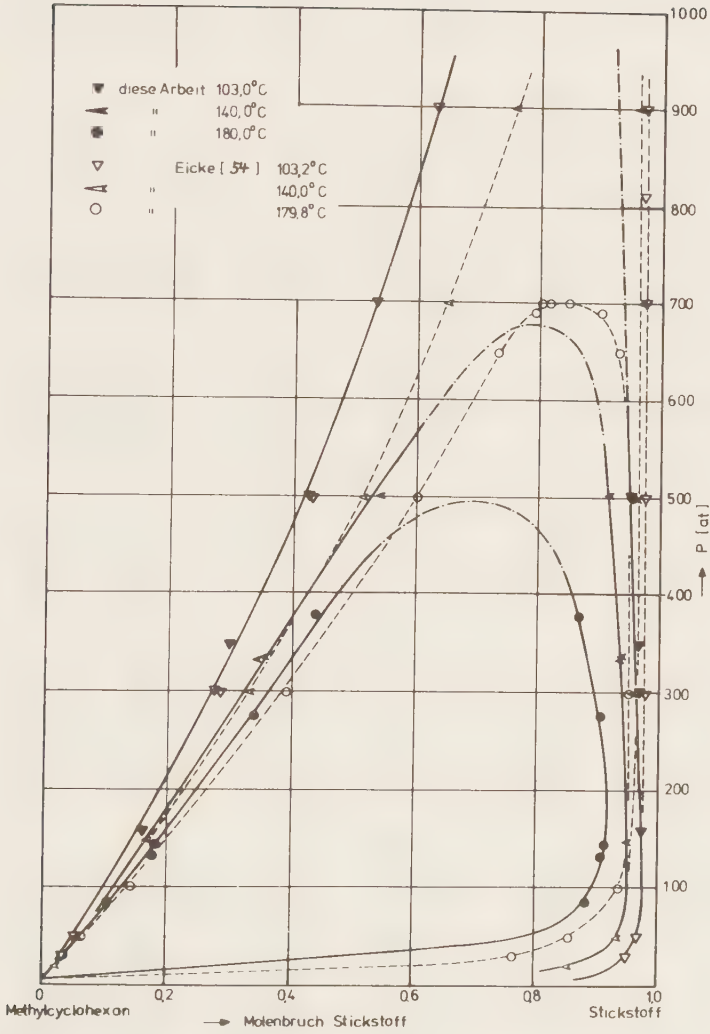


Abb. 18: System Stickstoff-Methylcyclohexan: Vergleich der Meß-
ergebnisse mit Angaben aus der Literatur

Tabelle 9 : System Methylcyclohexan (1) - Stickstoff (2)

Meßergebnisse, bezogen auf eine mittlere Isothermentemperatur

Druck [at]	flüssige Phase		Gasphase		K ₁	K ₂
	X ₁	X ₂	y ₁	y ₂		
103.0° C						
159.0	0.843	0.157	0.027	0.973	0.032	6.21
301.6	0.729	0.271	0.032	0.968	0.044	3.57
349.5	0.705	0.295	0.035	0.965	0.050	3.27
501.5	0.576	0.424	0.049	0.951	0.085	2.24
140.0° C						
149.0	0.832	0.168	0.050	0.950	0.060	5.64
334.5	0.659	0.341	0.064	0.936	0.097	2.74
337.0	0.647	0.353	0.061	0.939	0.095	2.66
503.0	0.459	0.541	0.083	0.917	0.180	1.70
180.0° C						
86.2	0.898	0.102	0.118	0.882	0.132	8.62
133.0	0.826	0.174	0.095	0.905	0.115	5.19
143.9	0.822	0.178	0.089	0.911	0.109	5.11
276.7	0.665	0.335	0.096	0.904	0.144	2.70
378.7	0.567	0.433	0.134	0.866	0.236	2.00
199.0° C						
68.3	0.918	0.082	0.165	0.835	0.180	10.17
86.0	0.880	0.120	0.138	0.862	0.157	7.18
141.4	0.816	0.184	0.134	0.866	0.165	4.70
154.0	0.784	0.216	0.117	0.883	0.149	4.09
216.0	0.715	0.285	0.126	0.874	0.177	3.07
286.2	0.605	0.395	0.145	0.855	0.240	2.17
326.5	0.517	0.483	0.157	0.843	0.304	1.74
224.0° C						
53.4	0.936	0.064	0.301	0.699	0.322	10.84
103.6	0.854	0.146	0.209	0.791	0.245	5.41
155.8	0.765	0.235	0.182	0.818	0.238	3.48
212.6	0.654	0.346	0.175	0.825	0.267	2.38
224.8	0.617	0.383	0.182	0.818	0.295	2.13
249.9	0.512	0.488	0.204	0.796	0.398	1.63
261.5	0.530	0.470	0.194	0.806	0.367	1.71
282.7	0.350	0.650	0.302	0.698	0.862	1.07
295.2	0.371	0.629	0.342	0.658	0.922	1.05

die von Methylcyclohexan 5 Mol%. Bei 224° C lauten die entsprechenden Werte: 26,5 Mol% n-Heptan und 18,3 Mol% Methylcyclohexan.

Die kritischen Gebiete der binären Systeme verschieben sich im untersuchten Gebiet mit zunehmender Temperatur stetig zu niedrigeren Drucken. Dabei liegt das kritische Gebiet im System n-Heptan - Stickstoff wesentlich niedriger als das von Methylcyclohexan - Stickstoff bei gleicher Temperatur. Bei 199° C liegt das kritische Gebiet für n-Heptan - Stickstoff bei 250 at, für Methylcyclohexan - Stickstoff bei 400 at. Diese Ergebnisse entsprechen qualitativ den von Peter und Eicke [154] erhaltenen Resultaten.

3.7.2 Das System Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff

Das System Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff wurde bei den Temperaturen 180°C , 199°C und 224°C bei jeweils drei verschiedenen Drucken untersucht. Das Verhältnis von Methylcyclohexan zu n-Heptan wurde von 3 über 1 auf 0,3 verändert. Die Drucke wurden so gewählt, daß bezüglich des binären Systems n-Heptan - Stickstoff das kritische Gebiet erreicht wurde, während die Drucke bezüglich des Systems Methylcyclohexan - Stickstoff unterkritisch blieben.

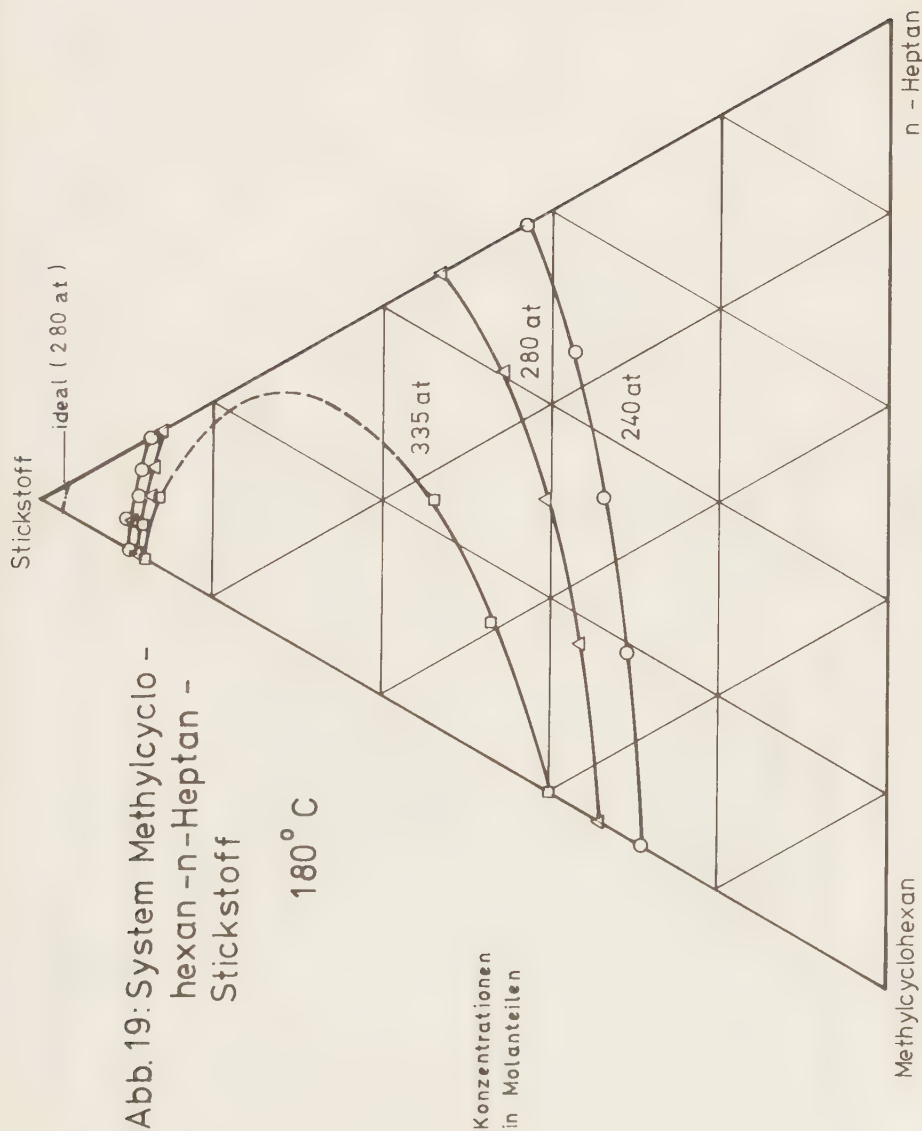
Die experimentellen Ergebnisse sind in den Abbildungen 19, 20 und 21 für die verschiedenen Temperaturen in Dreiecksdiagrammen wiedergegeben und in den Tabellen 10 - 12 zusammengefaßt. Die Werte für die binären Systeme an den Rändern des Dreiecksdiagramms wurden den gemessenen binären Isothermen entnommen.

Die Phasengrenzlinien zeigen einen stetigen Übergang vom System Methylcyclohexan - Stickstoff zum System n-Heptan - Stickstoff mit dessen größerer Löslichkeit für Stickstoff in der flüssigen Phase und für n-Heptan in der Gasphase. Die Gleichgewichtslinien sind i. a. leicht ausgebaucht, im Sinne einer Erweiterung des Zweiphasengebiets, wie es z. B. auch bei Äthan - n-Butan - n-Pentan [136] und ähnlichen Systemen gemessen wurde. Bei den Temperaturen 180°C und 224°C wurde jeweils beim höchsten Druck im n-Heptan-reichen Gebiet die kritische Konzentration erreicht bzw. überschritten. Das kritische Gebiet konnte mit der vorhandenen Apparatur nicht näher erfaßt werden.

In Tabelle 11 sind die Verteilungskoeffizienten und die re-

Abb. 19: System Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff

180° C



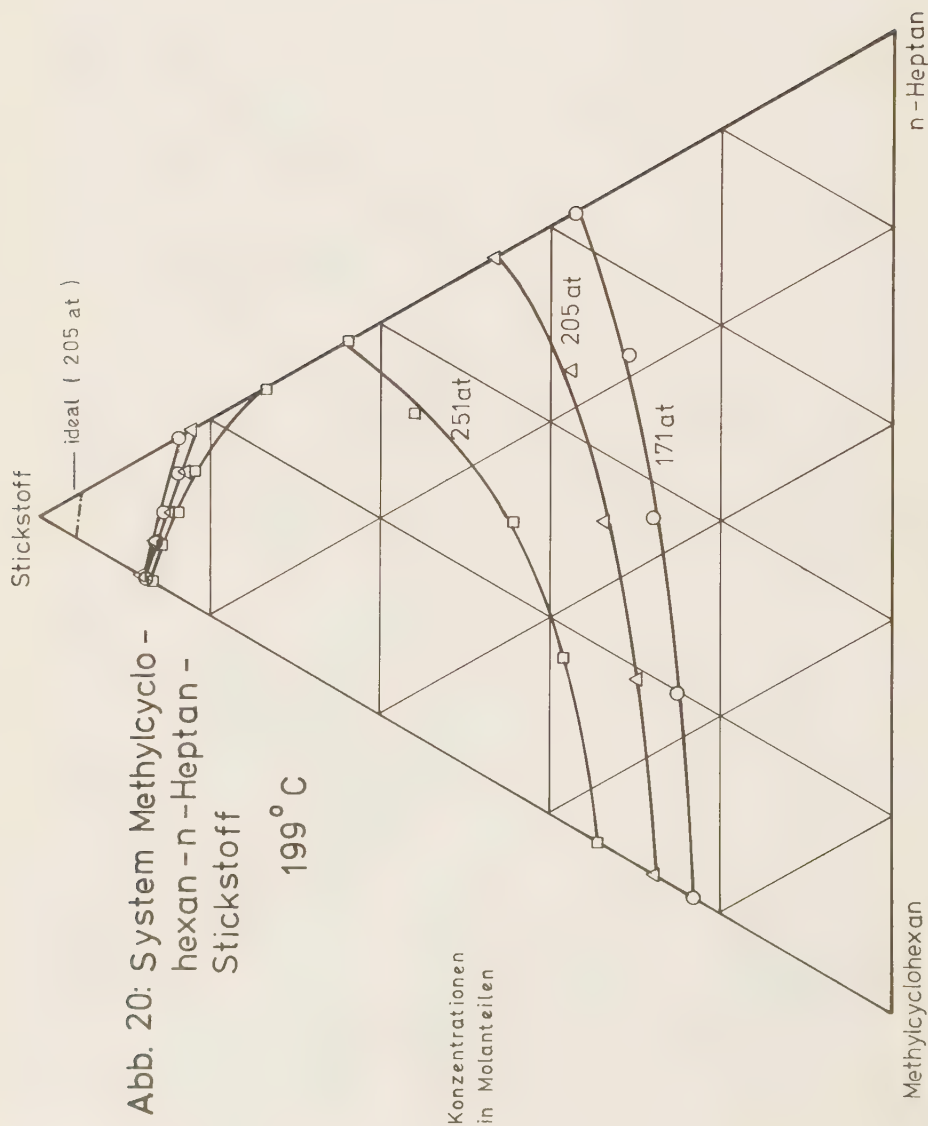


Abb. 21: System Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff

224°C

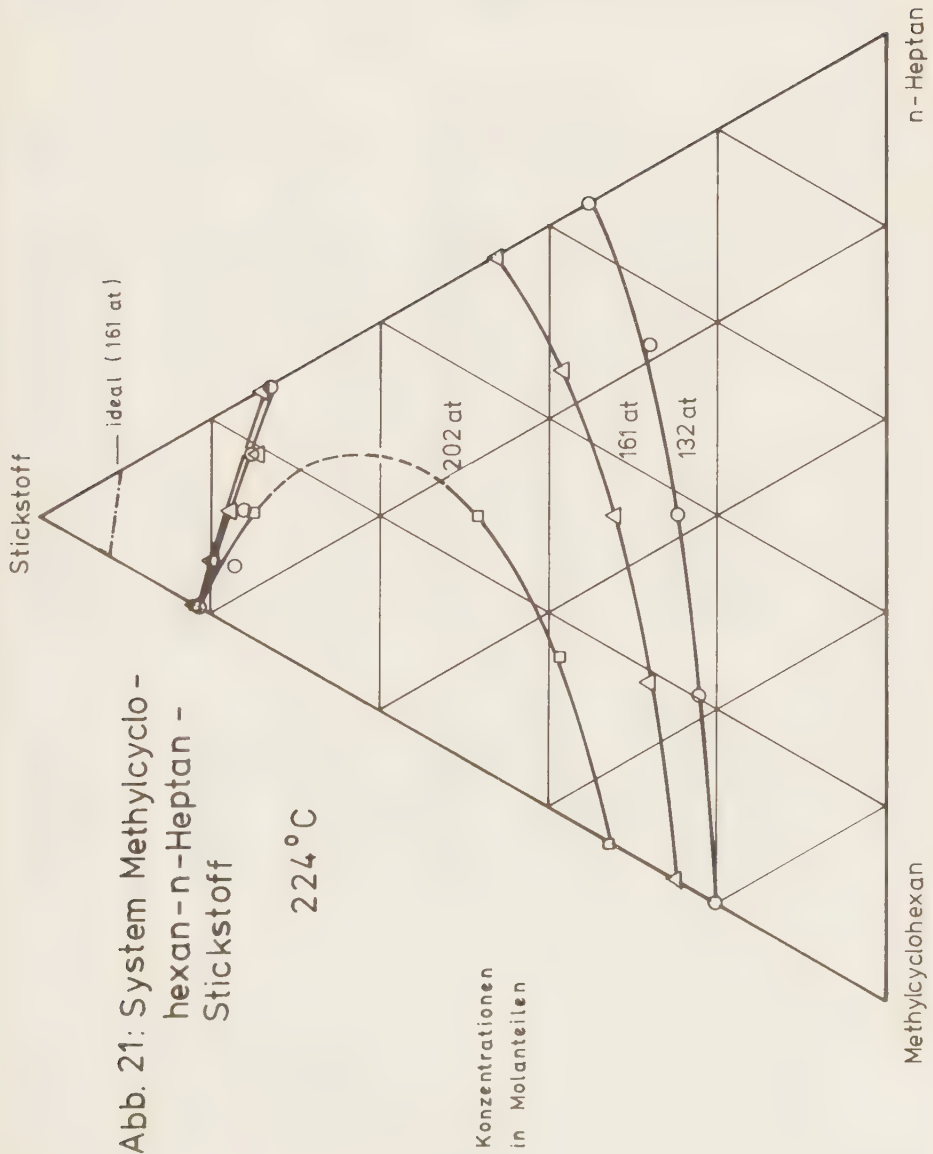


Tabelle 10 : System Methylcyclohexan (1) - n-Heptan (2) -
Stickstoff (3):

Experimentelle Werte der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen.

Druck [at]	flüssige Phase			Gasphase		
	X ₁	X ₂	X ₃	y ₁	y ₂	y ₃
180.0° C						
240	0.160	0.469	0.371	0.028	0.090	0.882
	0.329	0.335	0.336	0.054	0.061	0.885
	0.503	0.190	0.307	0.070	0.029	0.901
280	0.138	0.408	0.454	0.031	0.100	0.869
	0.296	0.300	0.404	0.062	0.069	0.869
	0.466	0.171	0.363	0.073	0.031	0.896
335	0.063	0.190	0.747	0.061	0.182	0.757
	0.230	0.231	0.539	0.066	0.072	0.862
	0.391	0.140	0.469	0.086	0.033	0.881
199.0° C						
171	0.177	0.517	0.306	0.041	0.130	0.829
	0.359	0.363	0.278	0.073	0.083	0.844
	0.553	0.198	0.249	0.098	0.039	0.863
205	0.159	0.467	0.374	0.042	0.134	0.824
	0.334	0.330	0.336	0.073	0.081	0.846
	0.514	0.189	0.297	0.095	0.038	0.867
251	0.112	0.330	0.558	0.044	0.139	0.817
	0.282	0.277	0.441	0.077	0.083	0.839
	0.452	0.168	0.380	0.099	0.041	0.860
224.0° C						
132	0.183	0.538	0.279	0.060	0.193	0.747
	0.376	0.379	0.245	0.113	0.127	0.760
	0.575	0.204	0.221	0.164	0.065	0.771
161	0.156	0.460	0.384	0.061	0.196	0.743
	0.339	0.341	0.320	0.107	0.118	0.775
	0.531	0.188	0.281	0.145	0.058	0.797
202	0.111	0.330	0.559	0.108	0.323	0.569
	0.255	0.261	0.484	0.121	0.130	0.749
	0.452	0.163	0.385	0.145	0.056	0.799

Tabelle 11 : System Methylcyclohexan (1) - n-Heptan (2) - Stickstoff (3):

Verteilungskoeffizienten und relative Flüchtigkeit α_{21}

Temperatur [°C]	Druck [at]	X_2/X_1	K_1	K_2	K_3	α_{21}
180.0	240	2.94	0.175	0.192	2.38	1.097
		1.02	0.163	0.181	2.63	1.111
		0.376	0.140	0.154	2.93	1.099
	280	2.94	0.225	0.246	1.91	1.093
		1.01	0.209	0.232	2.15	1.109
		0.368	0.157	0.178	2.47	1.136
	335	3.00	0.957	0.961	1.01	1.004
		1.00	0.287	0.311	1.60	1.084
		0.357	0.219	0.239	1.88	1.088
199.0	171	2.92	0.228	0.252	2.71	1.104
		1.01	0.204	0.228	3.04	1.119
		0.359	0.177	0.199	3.46	1.125
	205	2.93	0.263	0.287	2.21	1.090
		0.989	0.220	0.245	2.52	1.112
		0.368	0.185	0.204	2.91	1.107
	251	2.94	0.392	0.422	1.46	1.075
		0.980	0.274	0.301	1.90	1.100
		0.371	0.220	0.243	2.26	1.106
224.0	132	2.94	0.330	0.359	2.68	1.085
		1.01	0.302	0.334	3.10	1.108
		0.355	0.286	0.317	3.49	1.109
	161	2.94	0.392	0.426	1.93	1.087
		1.01	0.315	0.347	2.42	1.105
		0.354	0.274	0.306	2.84	1.116
	202	2.97	0.971	0.979	1.02	1.008
		1.02	0.474	0.499	1.55	1.051
		0.359	0.321	0.348	2.07	1.084

Tabelle 12 : System Methylcyclohexan (1) - n-Heptan (2) -

Stickstoff (3):

Werte der binären Systeme (aus gemessenen Isothermen
interpoliert)

Druck [at]	flüssige Phase			Gasphase		
	X_1	X_2	X_3	y_1	y_2	y_3
180.0° C						
240	0.0	0.570	0.430	0.0	0.129	0.871
240	0.710	0.0	0.290	0.105	0.0	0.895
280	0.0	0.470	0.530	0.0	0.142	0.858
280	0.661	0.0	0.339	0.111	0.0	0.889
335	0.600	0.0	0.400	0.122	0.0	0.878
199.0° C						
171	0.0	0.630	0.370	0.0	0.164	0.836
171	0.771	0.0	0.229	0.124	0.0	0.876
205	0.0	0.534	0.466	0.0	0.177	0.823
205	0.725	0.0	0.275	0.126	0.0	0.874
251	0.0	0.365	0.635	0.0	0.265	0.735
251	0.658	0.0	0.342	0.133	0.0	0.867
224.0° C						
132	0.0	0.648	0.352	0.0	0.269	0.731
132	0.801	0.0	0.199	0.187	0.0	0.813
161	0.0	0.536	0.464	0.0	0.264	0.736
161	0.750	0.0	0.250	0.182	0.0	0.818
202	0.672	0.0	0.328	0.181	0.0	0.819

lativen Flüchtigkeiten α_{21} (Trennfaktor) dargestellt.

Aus den Meßwerten lassen sich folgende Ergebnisse entnehmen:

1. Die Trennfaktoren werden mit zunehmender Systemtemperatur kleiner.

Bei 200°C , 170 at und einem Verhältnis von Methylcyclohexan zu n-Heptan von ungefähr 1 beträgt der Trennfaktor 1.119. Bei 224°C , 160 at und dem gleichen Verhältnis der Kohlenwasserstoffe lautet der entsprechende Wert

$$\alpha_{21} = 1.105.$$

2. Mit zunehmender Konzentration an Methylcyclohexan nimmt der Trennfaktor α_{21} zu.

Bei 224°C und 160 at sind die ermittelten Zahlenwerte:

Verhältnis Methylcyclohexan zu n-Heptan	Trennfaktor α_{21}
0.340	1.087
0.994	1.105
2.82	1.116

3. Bei konstanter Temperatur wird der Trennfaktor mit Erhöhung des Druckes bei Annäherung an das kritische Gebiet kleiner. Bei 199°C und einem Verhältnis von Methylcyclohexan zu n-Heptan von etwa 0,35 ergibt sich:

Druck (at)	Trennfaktor
171	1.104
205	1.090
252	1.075

4. Gegenüber den Trennfaktoren des Systems Methylcyclohexan - n-Heptan ist bei Zusatz von Stickstoff eine leichte Erhöhung des Trennfaktors festzustellen, wie ein Vergleich mit den in der Literatur vorhandenen Daten zeigt. Letztere sind der besseren Übersicht wegen in Tabelle 13 zusammengestellt.

	Temperatur (° C)	Druck	x_1	y_1	$\frac{x_2}{x_1}$	α_{21}
o	99.6	1.03	0.525	0.506	0.90	1.079
+	150	3.40	0.544	0.523	0.84	1.088
+	190	7.28	0.546	0.523	0.83	1.097
+	240	17.2	0.546	0.521	0.83	1.106
+	260	22.1	0.544	0.529	0.84	1.062
o	nach Landolt-Börnstein [123]					
+	nach Kogan [105]					

Tabelle 13: Phasengleichgewichte im System Methyl-
cyclohexan (1) - n-Heptan (2)

Bei Anwesenheit von Stickstoff ergeben sich für 180° C und 200° C die folgenden Werte:

Temperatur (°C)	Druck (at)	$\frac{x_2}{x_1}$	α_{21}
180	240	1.02	1.111
180	280	1.01	1.109
199	171	1.01	1.119
199	205	0.99	1.112

5. Gegenüber idealen Verhältnissen ist die Kohlenwasserstoffkonzentration in der Gasphase auch im ternären System über den gesamten Konzentrationsbereich wesentlich erhöht. In den Abbildungen 19 bis 21 ist zum Vergleich der Verlauf der Gleichgewichtslinien in der Gasphase bei idealen Verhältnissen für jeweils einen Druck eingezeichnet. Die Differenz der Phasengrenzlinien für ideale und reale Verhältnisse stellt die Erhöhung der Kohlenwasserstoffkonzentration in der Gasphase durch die Anwesenheit von Stickstoff dar. Ausführlich ist dies in Tabelle 14 dargestellt.

Ähnliche Beobachtungen wurden von Wood [54] am System Äthylen - Dodekan - Naphtalin gemacht.

Tabelle 14 : Auswirkung des Fremdgaszusatzes auf die
Konzentration von n-Heptan und Methyl-
cyclohexan in der Gasphase

Tempera- tur	Druck	Dampf- druck	Partialdruck		rel.Dampf- druckerhö- hung	Konzentration in der Gas- phase	
[° C]	[at]	[at]	ideal	real	P_r/P_i	y ideal	y real

Methylcyclohexan - Stickstoff

180.0	240	6.13	6.13	25.2	4.13	0.025	0.105
	280		6.13	31.1	5.10	0.022	0.111
	335		6.13	40.9	6.70	0.022	0.122
199.0	171	8.61	8.61	21.2	2.46	0.050	0.124
	205		8.61	25.8	3.00	0.042	0.126
	251		8.61	33.4	3.88	0.034	0.133
224.0	132	12.93	12.93	24.7	1.91	0.098	0.187
	161		12.93	29.3	2.27	0.080	0.182
	202		12.93	36.6	2.83	0.064	0.181

n-Heptan - Stickstoff

180.0	240	6.85	6.85	31.0	4.52	0.029	0.129
	280		6.85	39.8	5.80	0.025	0.142
199.0	171	9.69	9.69	28.0	2.89	0.057	0.164
	205		9.69	36.3	3.74	0.047	0.177
	251		9.69	66.5	6.86	0.039	0.265
224.0	132	14.64	14.64	35.5	2.43	0.111	0.269
	161		14.64	42.5	2.90	0.091	0.264

3.8 Fehlerbetrachtung

Die quantitativen Ergebnisse bei der Untersuchung von Phasengleichgewichten sind mit zufälligen und systematischen Fehlern behaftet, die von der Bestimmung der Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Zusammensetzung, sowie von Abweichungen vom Gleichgewichtszustand herrühren.

Es wurde versucht, größere systematische Fehler durch Messungen bereits bekannter Systeme und Vergleich der Meßergebnisse zu beseitigen. Abweichungen vom Gleichgewichtszustand sind schwierig zu erfassen. Allgemein wird ein konstanter Systemdruck über längere Zeit als Kriterium für das eingestellte Gleichgewicht angesehen. Druckänderungen in der Größenordnung von 0,25 at/h für die letzten Stunden vor Probenahme sind bei der Ablesegenauigkeit der verwendeten Apparatur möglich.

Die Druckmessung besitzt eine Unsicherheit von $\pm 0,5$ at. Dies wirkt sich auf die Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen unter den ungünstigsten Verhältnissen, unter denen in dieser Arbeit gemessen wurde, mit maximal $\pm 0,002$ im Molenbruch aus. Die Bestimmung der Temperatur wird auf $\pm 0,5^\circ \text{C}$ als verlässlich angenommen. Dies entspricht einer Änderung der Zusammensetzung der Phasen von maximal $\pm 0,002$ im Molenbruch.

Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Zusammensetzung ergibt sich aus dem Analysenfehler und eventuellen Veränderungen der Probe bei der Entnahme. In Tabelle 15 sind die möglichen Analysenfehler mit ihren Auswirkungen auf den Molenbruch der

Phasen zusammengestellt. Danach tritt etwa ein Analysenfehler von max. $\pm 0,002$ im Molenbruch auf. Die Fehler, die durch eine Veränderung der Probe bei der Entnahme auftreten bewegen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit, wie die Vergleichsmessungen am System 2,2,4-Trimethylpentan - Wasserstoff zeigten.

Meßgröße	Fehler	Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Phasen	
		Gasphase (Gasan- teil 0,8)	flüssige Phase (Gasan- teil 0,3)
Temperatur	$\pm 0,5^{\circ} \text{ C}$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$
Druck	$\pm 0,5 \text{ at}$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$
Wägung	$\pm 1 \text{ mg}$	$\pm 0,0005$ (0, 25 g)	$\pm 0,0002$ (1 g)
Bürettentemperatur	$\pm 0,5^{\circ} \text{ C}$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0003$
Gasvolumen	$\pm 0,5 \text{ Skalen-}$ teile (Bürette 2)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,001$
Restdruck in Ana- lysenapparatur	$\pm 1 \text{ Torr}$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,0004$
Gaschromatogra- phische Analyse (ternäres System)	$\pm 0,5 \text{ Gew\%}$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$
Luftdruckänderun- gen zwischen den Wägungen	$\pm 8 \text{ Torr}$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0002$

Tabelle 15: Auswirkungen von zufälligen Fehlern auf die Zusammensetzung der Phasen (Zahlenangaben im Molenbruch)

Der mögliche Gesamtfehler bei der Ermittlung der Zusammensetzung der Phasen wird insgesamt zu $\pm 0,006$ im Molenbruch abgeschätzt (bezogen auf den Molenbruch des Gases). Im kritischen Gebiet sind die Unsicherheiten aus verschiedenen Gründen, wie z. B. unvollständige Entmischung der Phasen größer.

4. Berechnung von Hochdruck-Phasengleichgewichten

Die Zahl der binären, ternären und noch mehr Komponenten enthaltenden Gemische, die praktisch interessant sind, ist unbegrenzt. Dadurch wird von vornherein die Vermessung aller dieser Systeme ausgeschlossen, weshalb man bemüht ist, Phasengleichgewichte rechnerisch zu erfassen.

Allgemein hängen die Eigenschaften der Phasen in einem Mehrkomponentensystem von Temperatur, Druck und Zusammensetzung, sowie von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten ab.

Dem Modellfall der idealen Lösung entsprechen verhältnismäßig wenig Systeme. Sie können mit den Gesetzen von Raoult, Henry, Dalton und dem idealen Gasgesetz rechnerisch behandelt werden. Die meisten Systeme gehören zur Gruppe der nichtidealen Lösungen. Bei verschiedenen Versuchen zur rechnerischen Behandlung von Phasengleichgewichten wird auf die Gasphase das ideale Gasgesetz angewendet. In der flüssigen Phase wird die Abweichung vom idealen Verhalten durch Einführen eines Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt. Mit zunehmend höher werdenden Drucken muß auch die Abweichung der Gasphase vom idealen Verhalten betrachtet werden. Dies geschieht beispielsweise durch Einführen des Fugazitätskoeffizienten. Rechnerisch ist dieser Fall am schwierigsten zu behandeln.

Zur Bewältigung dieser Schwierigkeit wurden verallgemeinerte Diagramme des Verhältnisses Fugazität / Druck als Funktion des reduzierten Druckes und der reduzierten Temperatur aus-

gearbeitet. Für Mischungen wird die Fugazität jeder Komponente z. B. auch nach der Regel von Lewis und Randall [128] erhalten. Danach ist die Fugazität der Komponente i in der Gasphase gleich dem Produkt aus Molenbruch und Fugazität der reinen Komponente. Die Fugazität der Komponente i in der flüssigen Mischung ist gleich der der reinen Komponente bei Systemtemperatur, multipliziert mit ihrem Molenbruch.

Nichtideales Verhalten in beiden Phasen wurde u. a. von Chao und Seader [36] berücksichtigt. Für die Eigenschaften der Gasphase wurde die Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong, für die der flüssigen Phase die Theorie der regulären Lösungen nach Scatchard und Hildebrand verwendet.

Van der Waals zeigte, daß Phasengleichgewichte mit Hilfe einer Zustandsgleichung berechnet werden können. Die Zustandsgleichung muß für Mischungen in der Gasphase und in der flüssigen Phase anwendbar sein. Diesen Gedanken haben später Benedict, Webb und Rubin [14], Wilson [254] und Zudkevitch, Joffe und Schroeder [267, 84] weiterverfolgt. R. Haase bringt eine ausführliche Diskussion der Differentialgleichungen für das thermodynamische Gleichgewicht in Mehrphasensystemen [75]. Eine Reihe von Autoren haben sich mit der rechnerischen Behandlung von Phasengleichgewichten bei hohen Drucken befaßt [z. B. 7, 11, 14, 47, 74, 81, 82, 127, 258].

Im folgenden wird versucht, die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit nach zwei voneinander unabhängigen Berechnungsverfahren darzustellen. Bei der einen Methode, die in letzter Zeit von Wenzel und Peter [247] weiterentwickelt wurde, wird das PVT-Verhalten der Phasen mit Hilfe der Redlich-Kwong-

Gleichung darzustellen versucht. Mit Hilfe dieser Zustandsgleichung wird über das Zweiphasengebiet hinweg integriert. Die andere hier betrachtete Methode haben Prausnitz und Chueh vorgeschlagen [160]. Zur Ermittlung der Fugazität der Phasen werden Hilfsfunktionen eingeführt, die mit Hilfe verschiedener empirischer Beziehungen numerisch bestimmt werden. In der Gasphase wird der als Hilfsfunktion eingeführte Aktivitätskoeffizient mittels der Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong berechnet. In der flüssigen Phase wird ein erweitertes Modell nach van Laar zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten benutzt. Eine empirische Beziehung von Lyckman und Eckert wird zur Ermittlung des Sättigungsvolumens der Flüssigkeit herangezogen.

Beide Methoden zur rechnerischen Darstellung von Phasengleichgewichten werden nachfolgend näher beschrieben und die damit erzielten Ergebnisse diskutiert.

4.1 Berechnung der Phasengleichgewichte mit Hilfe der Zustands- gleichung nach Redlich und Kwong

Die von Wilson [254] und Joffe, Zudkevitch und Schroeder [267, 84] unternommenen Arbeiten, mit Hilfe der Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong [185], Phasengleichgewichte bei höheren Drucken zu berechnen, erwiesen sich im Ansatz als erfolgreich. Ein ähnliches Berechnungsverfahren wurde unabhängig davon von Wenzel und Peter [247] unter Benutzung der Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong entwickelt. Die Ergebnisse zeigen, daß sich die Methode sehr gut für binäre Systeme mit einer überkritischen Komponente [247] und auch für binäre Systeme mit zwei unterkritischen Komponenten anwenden läßt [155]. Mehrkomponentensysteme von Kohlenwasserstoffen lassen sich ebenfalls gut darstellen.

Es schien deswegen von Interesse zu untersuchen, inwieweit sich die erwähnte Methode zur Berechnung von binären und ternären Systemen eignet, deren überkritische Komponente ein Inertgas ist. Dies wurde an den im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Systemen geprüft.

4.1.1 Thermodynamische Grundlagen

In Abbildung 22 ist eine typische P,x-Isotherme für ein binäres System mit einer überkritischen Komponente dargestellt: Für zwei im Gleichgewicht stehenden Phasen, wie sie durch die Punkte C und D repräsentiert werden, gilt, daß die chemischen Potentiale μ_1 (C) und μ_1 (D) einander gleich sein müssen.

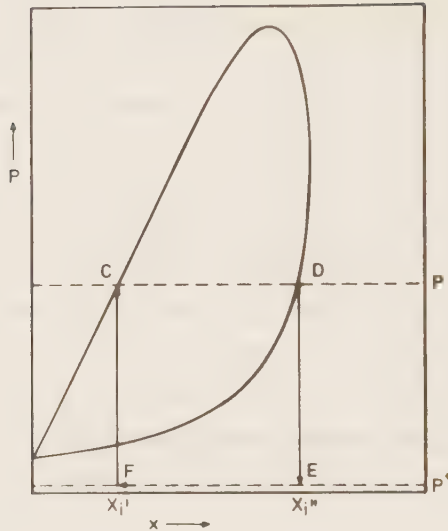


Abb. 22: Typische P,x-Isotherme für ein binäres System mit einer überkritischen Komponente (nach 247)

Eine Beziehung zwischen den Zustandspunkten C und D erreicht man vorteilhaft auf dem Weg DEFC, weil bei genügend kleinem Druck die Aktivitätskoeffizienten der Gasphase gleich 1 gesetzt werden können [247].

Es gelten die Beziehungen [75]:

$$\mu_i (X_i, P, T) = \mu_{oi} (P, T) + RT \ln [\gamma_i (X_i, P, T) \cdot X_i] \quad (1)$$

$$\mu_i (X_i, P, T) = \mu_i (X_i, P_o, T) + \int_{P_o}^P \bar{V}_i (X_i, P, T) dP \quad (2)$$

$$\mu_{oi} (P, T) = \mu_{oi} (P_o, T) + \int_{P_o}^P V_{oi} (P, T) dP \quad (3)$$

Darin bedeuten: μ_i das chemische Potential, X_i den Molenbruch, γ_i den Aktivitätskoeffizienten, $\bar{V}_i$ das partielle Molvolumen der Komponente i , P den Druck und T die Temperatur; V_{oi} , μ_{oi} bedeuten das Molvolumen bzw. das chemische Potential des reinen Stoffes.

Mit Gleichung (2) für die Zustandsänderungen auf dem Wege DE und FC und Gleichung (1) für EF, ergibt sich [247]:

$$\int_P^{P^*} \bar{V}_i(X_i'') dP + RT \ln \frac{\gamma_i(X_i', P^*) X_i'}{\gamma_i(X_i, P^*) X_i} + \int_{P^*}^P \bar{V}_i(X_i') dP = 0 \quad (4)$$

Diese Gleichung gilt auch für Systeme mit beliebig viel Komponenten. Bei genügend kleinem P^* wird $\gamma_i(X_i, P^*) = 1$.

Mit $\gamma_i(X_i, P^*) = 1$ erhält man aus Gl. (4):

$$RT \ln \frac{X_i'}{X_i} = \int_{P^*}^P [\bar{V}_i(X_i'') - \bar{V}_i(X_i')] dP \quad (5)$$

Zur Ermittlung der Ausdrücke $\bar{V}_i(X_i', P)$ und $\bar{V}_i(X_i'', P)$ wird die Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong herangezogen.

Wie Wenzel und Peter ausführen [247], ist diese Gleichung für die Berechnung dann geeignet, wenn sie in der Lage ist, die Differenz der freien Enthalpien eines Stoffgemisches beim Taupunkt und beim Siedepunkt wiederzugeben. Dafür ist ausreichend, daß das Integral

$$\int_{P_A}^{P_B} V dP,$$

das die verwendete Zustandsgleichung liefert, gleich dem Integral über die wahre Zustandsfunktion ist.

Es gilt:

$$G(V_B, P_B) - G(V_A, P_A) = \int_{P_A}^{P_B} V \, dP = P_B \cdot V_B - P_A \cdot V_A -$$

$$- \int_{V_A}^{V_B} P \, dV \quad (6)$$

Dies bedeutet, daß die Flächen F_1 und F_2 in Abb. 23 gleich sein müssen.

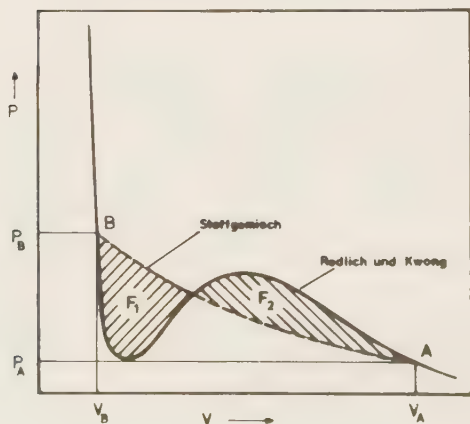


Abb. 23: Flächenbedingung für Stoffgemische

Die Redlich-Kwong-Gleichung lautet [185]:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot V (V + b)} \quad (7)$$

Nach Redlich und Kwong werden die Parameter a und b für einen reinen Stoff aus den kritischen Daten des Stoffes bestimmt.

$$a = \frac{0,4278 \cdot R^2 \cdot T_{kr}^{2,5}}{P_{kr}} ; \quad b = \frac{0,0867 \cdot R \cdot T_{kr}}{P_{kr}} \quad (8)$$

Die Kombinationsregeln für ein Stoffgemisch lauten:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N X_i X_j a_{ij} \quad (9)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} \cdot a_{jj}} \quad (10)$$

$$b = \sum_{i=1}^N X_i b_i \quad (11)$$

Die Kombinationsregeln (10) wird von Joffe und Zudkevitch [267] sowie auch von Wenzel und Peter [247] in der erweiterten Form

$$a_{ij} = (1 - \theta_{ij}) \cdot \sqrt{a_{ii} a_{jj}}$$

angewendet.

Da sich Gleichung (7) nicht nach V auflösen lässt, wird Gleichung (5) mit den Beziehungen

$$\int_{P^+}^P \bar{V}_i dP = - \int_{V(P^+)}^{V(P)} \bar{P}_i dV; \quad \bar{P}_i = \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_V \quad (12)$$

umgeformt auf:

$$RT \ln \frac{X_i'}{X_i''} = \int_{V(P^+)}^{V(P)} [\bar{P}_i(X_i') - \bar{P}_i(X_i'')] dV \quad (13)$$

Nach Ausführung der Integration und des Grenzüberganges

$P^+ \rightarrow 0$ ergibt sich aus Gl. (13) mit Gl. (7), (9), (10) und (11) folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} \ln \frac{(V' - b') \cdot X_i''}{(V'' - b'') \cdot X_i'} + \frac{b_i}{V'' - b''} - \frac{b_i}{V' - b'} + \frac{1}{RT^{1,5}} \cdot \\ \cdot \left[\left(\frac{2}{b'} \sum_{j=1}^N X_j' a_{ij} - \frac{a' b_i}{b'^2} \right) \ln \frac{V' + b'}{V'} - \left(\frac{2}{b''} \sum_{j=1}^N X_j'' a_{ij} - \frac{a'' b_i}{b''^2} \right) \cdot \ln \frac{V'' + b''}{V''} + \frac{a' b_i}{b' (V' + b')} - \frac{a'' b_i}{b'' (V'' + b'')} \right] = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

Diese Gleichung bildet mit den Beziehungen

$$\sum_{i=1}^N X_i' = 1; \quad \sum_{i=1}^N X_i'' = 1 \quad (15)$$

das zur Berechnung der Phasengleichgewichte zu lösende Gleichgewichtssystem.

Für ein System mit N Komponenten ergeben sich N + 2 Bestimmungsgleichungen, d. h. bei binären Systemen können 2 Größen vorgegeben werden (z. B. Druck und Temperatur) und bei ternären 3 Größen (z. B. Druck, Temperatur und eine Konzentration in der flüssigen Phase). Das Gleichungssystem muß iterativ gelöst werden.

In Anbetracht der Überlegungen zur Flächenbedingung werden die Konstanten a und b der Redlich-Kwong-Gleichung nicht aus den kritischen Daten der reinen Stoffe bestimmt. Vielmehr werden die Konstanten der unterkritischen Komponenten (1) durch Anpassung an das Flüssigkeitsvolumen und an den Dampfdruck gewonnen. Die Gleichungen dafür lauten [247]:

$$P = \frac{RT}{V - b_1} - \frac{a_{11}}{\sqrt{T} \cdot (V + b_1) V} \quad (16)$$

$$\lim_{P \rightarrow P_{O1}} X_1' = 1 ; \lim_{P \rightarrow P_{O1}} X_1'' = 1 \quad (17)$$

Aus Gleichung (14) folgt nach Durchführung des Grenzübergangs $X_1 \rightarrow 1$:

$$\ln \frac{V'' - b_1}{V' - b_1} - b_1 \left(\frac{1}{V'' - b_1} - \frac{1}{V' - b_1} \right) + \frac{a_{11}}{b_1 R T^{1,5}} \cdot \left[\ln \frac{V'' + b_1}{V' + b_1} + \frac{V'}{V' + b_1} + \frac{b_1}{V'' + b_1} - \frac{b_1}{V' + b_1} \right] = 0 \quad (18)$$

Aus den Gleichungen (16) und (18) werden a_{11} und b_1 iterativ bestimmt, wobei als Startwerte die Werte verwendet werden, die sich aus der ursprünglichen Konzeption von Redlich und Kwong ergeben.

Die Konstanten für die überkritische Komponente werden aus Volumendaten mit Hilfe von Gl. (7) bestimmt. Dazu wird ein Zustandspunkt bei niedrigem Druck und einer bei hohem Druck verwendet. Der Parameter θ_{ij} ergibt sich durch Anpassung an einen experimentell bestimmten binären Punkt auf einer Phasengrenzlinie. Zur Berechnung von Systemen mit mehr als zwei Komponenten sind außer den Daten für die binären Gleichgewichte keine weiteren Größen zu bestimmen.

4.1.2 Ausführung der numerischen Rechnungen

Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Erlangen - Nürnberg mit einer Rechenanlage CDC 3300 der CONTROL Data Corp. durchgeführt. Die Fortran-Programme stellte Dr. H. Wenzel zur Verfügung. Von jeder Isotherme wurden etwa 80 Gleichgewichtspunkte berechnet. Die daraus resultierenden 160 Einzelpunkte wurden mit einem Plotter aufgetragen und benachbarte Punkte geradlinig verbunden. Durch die große Zahl der Einzelpunkte entsteht der Eindruck einer nahezu glatten Kurve (siehe Abb. 24 bis 36). Die Rechenzeit pro Isotherme lag zwischen 40 und 80 sec.

Zur Berechnung der Isothermen der binären Systeme mit einer überkritischen Komponente werden folgende Daten eingegeben:

1. Die kritischen Daten der beteiligten Substanzen (kritischer Druck und kritische Temperatur), zur Ermittlung der Startwerte für die Berechnung der Konstanten a und b der Redlich-Kwong-Gleichung.
2. P-V-T-Daten der unterkritischen Komponente. Ein Zustandspunkt muß dabei der flüssigen Phase, der andere der Gasphase des reinen Stoffes zugeordnet sein. Die Temperatur soll möglichst nahe an der zu berechnenden Isotherme liegen.
3. P-V-T-Daten der überkritischen Komponente. Dabei soll ein Datensatz das P-V-T-Verhalten bei niedrigem Druck (1-10 at) beschreiben, der andere das P-V-T-Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes 1. Ordnung des binären Systems. Die Temperatur, bei der die P-V-T-Werte angegeben sind, soll ebenfalls in der Nähe der Temperatur der zu berechnenden Isotherme liegen.
4. Dampfdruck der unterkritischen Komponente bei Systemtemperatur oder in ihrer Nähe.
5. Druck und Konzentration eines binären Punktes auf einer Phasengrenzlinie (Anpassungspunkt) zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters θ_{ij} .

Für die durchgeführten Rechnungen wurde ein Punkt der gemessenen Siedelinie verwendet, der einer durch die experimentellen Werte gelegten Ausgleichskurve entnommen wurde.

Die zur Berechnung der Systeme Methylcyclohexan - Stickstoff und n-Heptan - Stickstoff verwendeten Daten sind in Tabelle 24 zusammengestellt.

Zur Berechnung des ternären Systems Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff werden im einzelnen folgende Werte eingegeben:

Die bei den binären Isothermen bestimmten Konstanten a und b der Redlich-Kwong-Gleichung für die drei Komponenten des Systems, die Wechselwirkungskonstanten θ_{ij} der drei möglichen binären Systeme, Systemdruck und Systemtemperatur. Diese muß mit der Temperatur übereinstimmen, bei der die anderen Eingabedaten (a , b , θ_{ij}) bestimmt wurden. Der noch offene Freiheitsgrad des ternären Systems wird durch Angabe einer Konzentration in der flüssigen Phase festgelegt.

Aus einem für alle Systeme fest vorgegebenen Startwert wird zunächst ein Gleichgewicht für ein ternäres System mit nur sehr wenig n-Heptan berechnet. Der dabei gewonnene Wert dient als Startwert für den nächsten Gleichgewichtspunkt mit größerem n-Heptan-Anteil. Durch schrittweise Erhöhung der n-Heptan-Konzentration werden so die Gleichgewichtslinien für eine bestimmte Temperatur und einen bestimmten Druck errechnet. Auf diese Weise wurden etwa 40 Einzelwerte auf den Phasengrenzlinien für ein Kurvenpaar bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ermittelt. Die dafür nötige Rechenzeit betrug ungefähr 25 Sekunden.

Die Eingabedaten zur Berechnung des ternären Systems Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

4.1.3 Ergebnisse der Rechnung

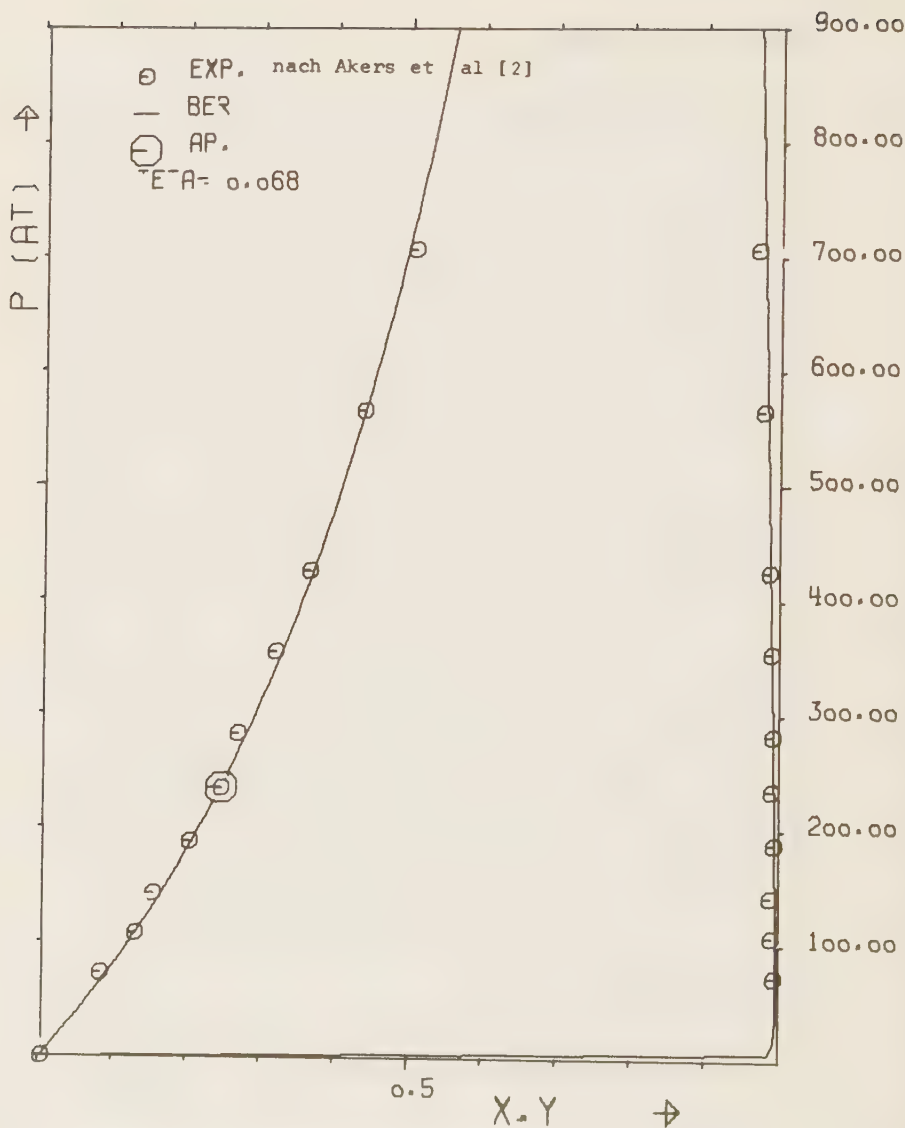
4.1.3.1 Systeme n-Heptan - Stickstoff und Methylcyclohexan - Stickstoff

Die Ergebnisse der Rechnung für das binäre System n-Heptan - Stickstoff sind für Isothermen von 32°C bis 224°C in den Abbildungen 24 bis 31 und für das System Methylcyclohexan - Stickstoff für die Isothermen von 103°C bis 224°C in den Abbildungen 32 bis 36 zusammengefaßt. Die Zeichnungen sind Originalzeichnungen des Plotters der Rechenanlage CDC 3300. Sie geben die berechneten Werte als ausgezogene Kurve wieder. Die experimentell ermittelten Werte sind als diskrete Punkte, mit verschiedenen Zeichen bei mehreren Autoren eingetragen.

Im Anhang ist in Abb. 42 als Beispiel ein Ausdruck der Rechenanlage für das System Methylcyclohexan - Stickstoff bei 199°C wiedergegeben. In Abb. 38 ist das System n-Heptan - Stickstoff in einem P,x-Diagramm unter Einbeziehung der von den verschiedenen Autoren gemessenen Werte dargestellt, soweit sich diese in das Gesamtbild einfügen. Die experimentellen Werte von Eicke und Akers passen sich besonders bei tiefen Temperaturen gut ein und stimmen mit den berechneten Werten gut überein.

Aus den Diagrammen läßt sich im einzelnen folgendes entnehmen:

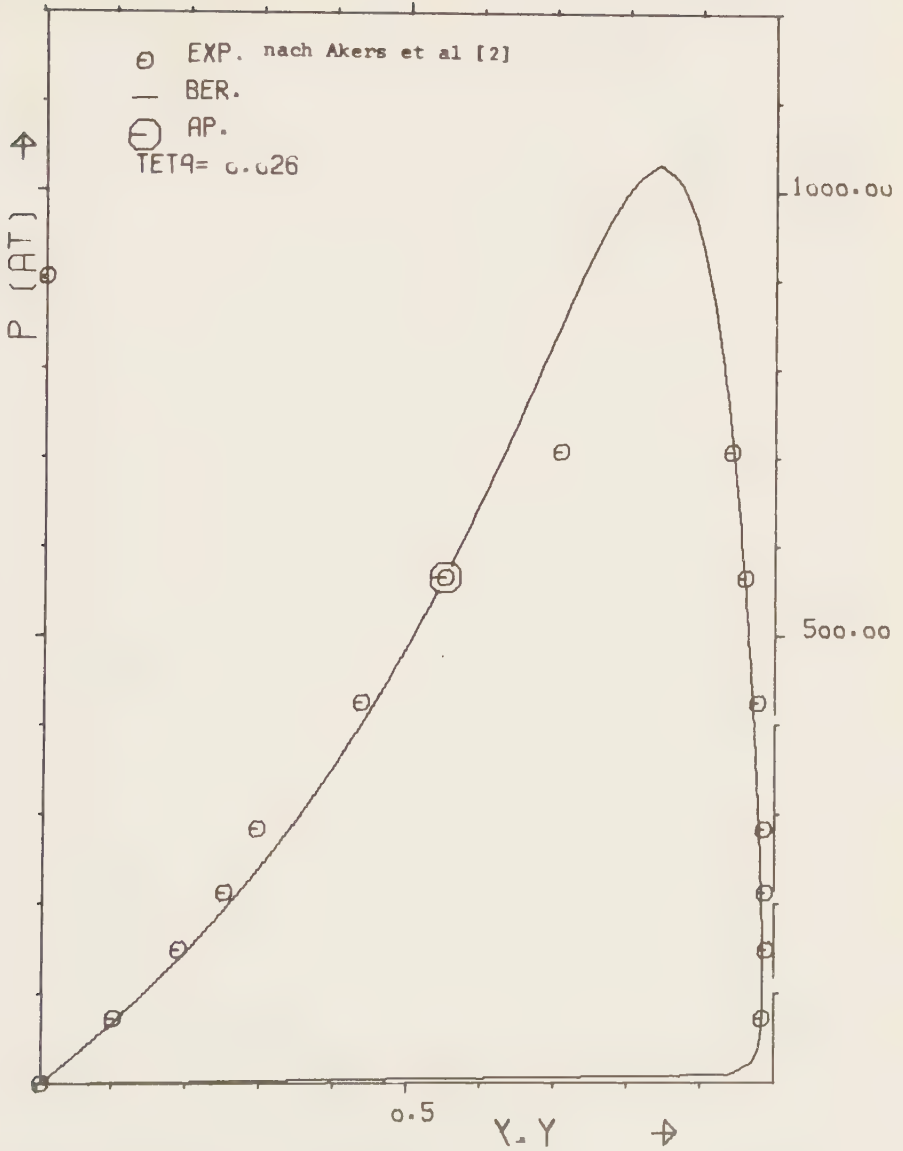
1. Mit Ausnahme des kritischen Gebietes werden die experimentell ermittelten Phasengleichgewichte durch die Berechnungsmethode mit Hilfe der Redlich-Kwong-Gleichung gut wiedergegeben.



P-X-ISOTHERME STICKSTOFF - HEPTAN

T = 305.3°K

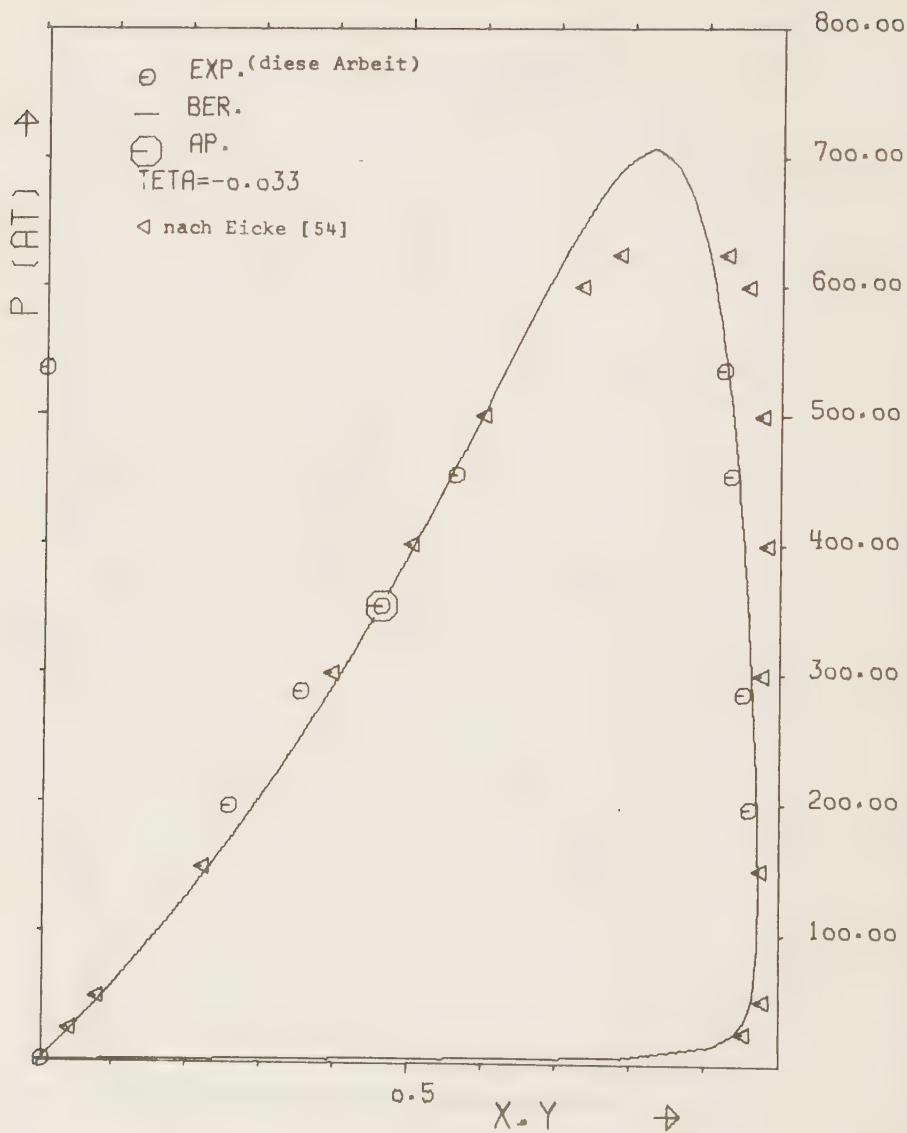
Abb. 24



P-X-ISOTHERME STICKSTOFF - HEPTAN

T = 352.5°K

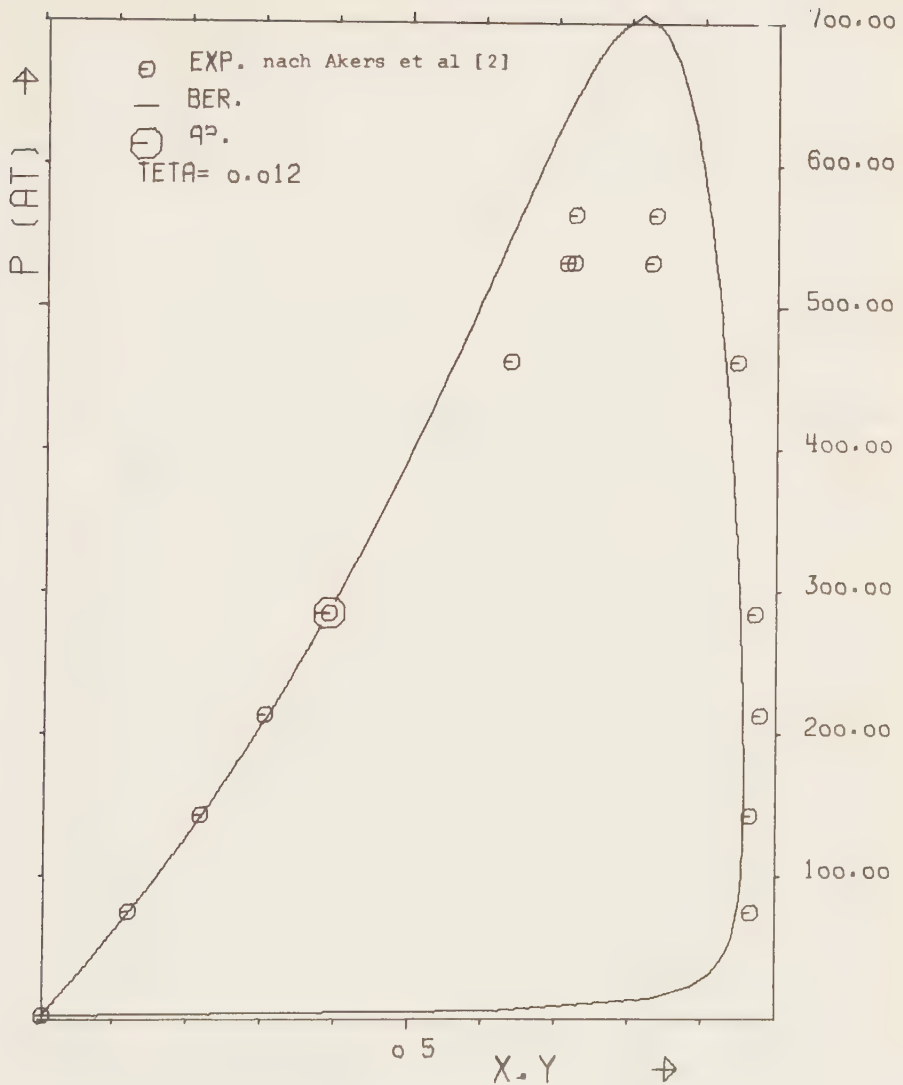
Abb. 25



P-X-ISOTHERME STICKSTOFF - HEPTAN

$T = 376.2^{\circ}K$

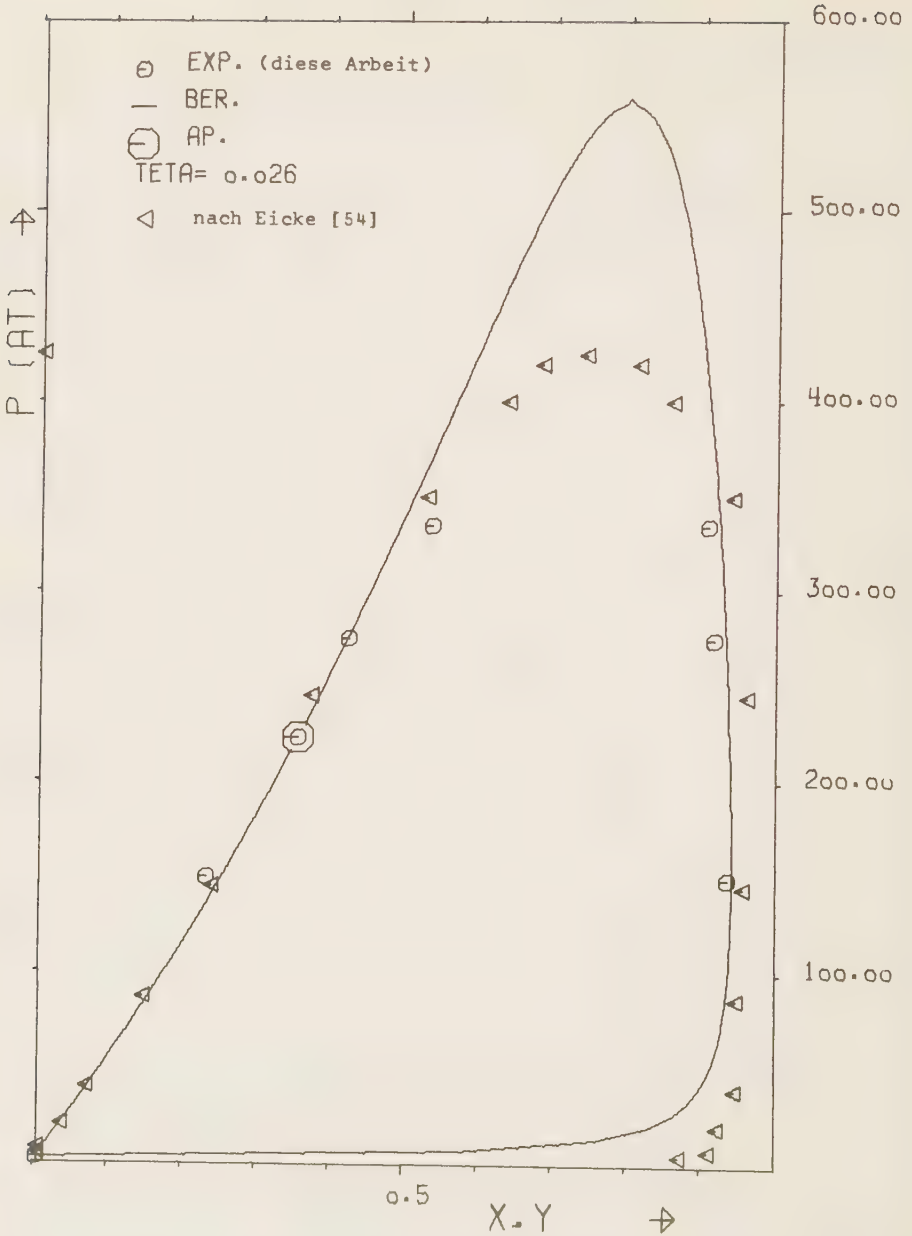
Abb. 26



P-X-ISOTHERME STICKSTOFF - HEPTAN

T = 399.8°K

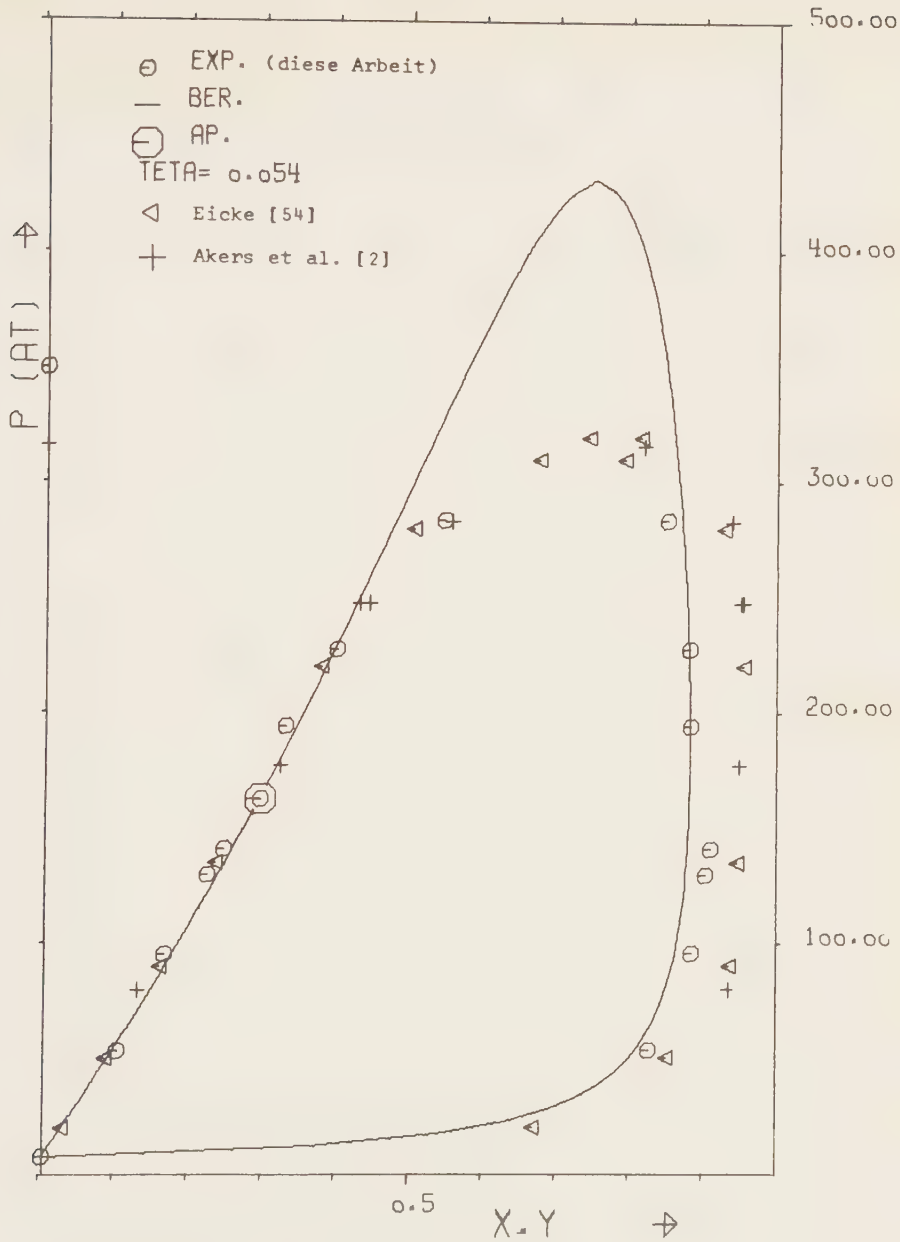
Abb. 27



P-X-ISOTHERME STICKSTOFF - HEPTAN

T = 412.2°K

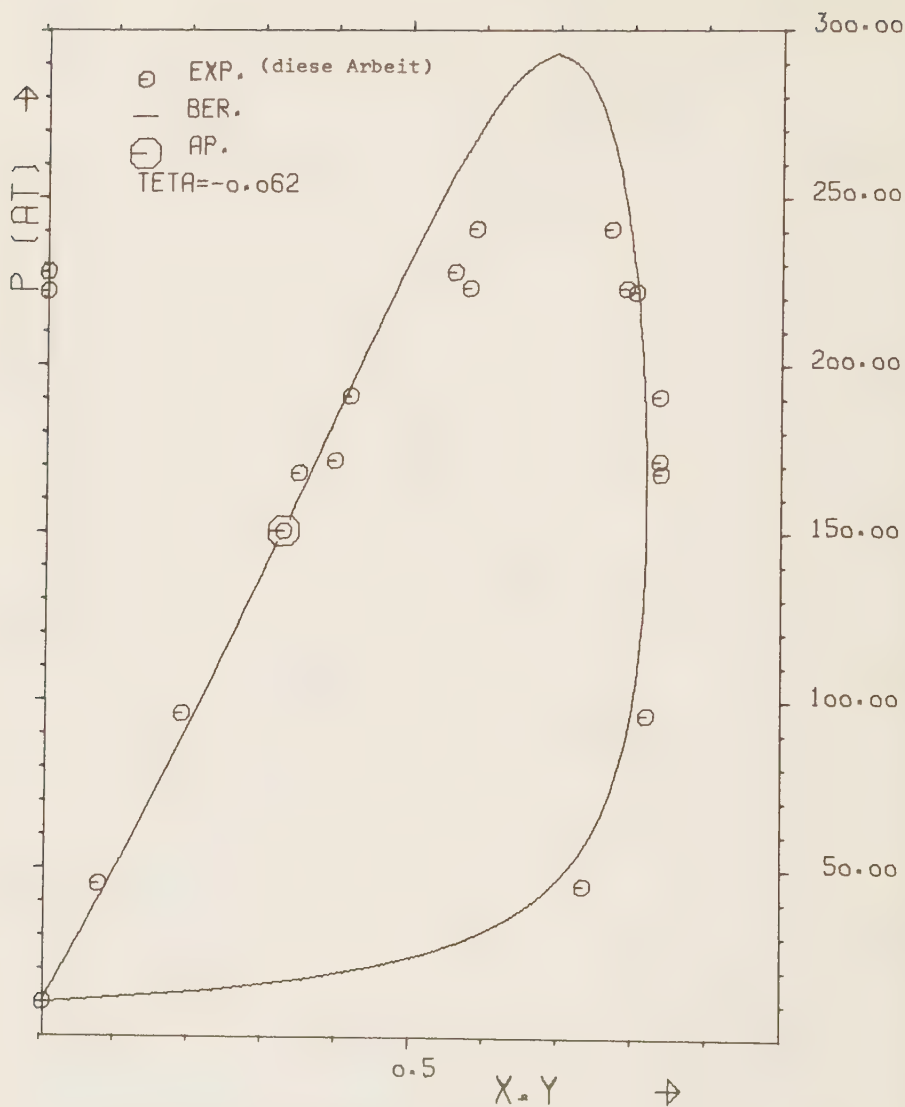
Abb. 28



P-X-ISOTHERME STICKSTOFF - HEPTAN

T= 453.2°K

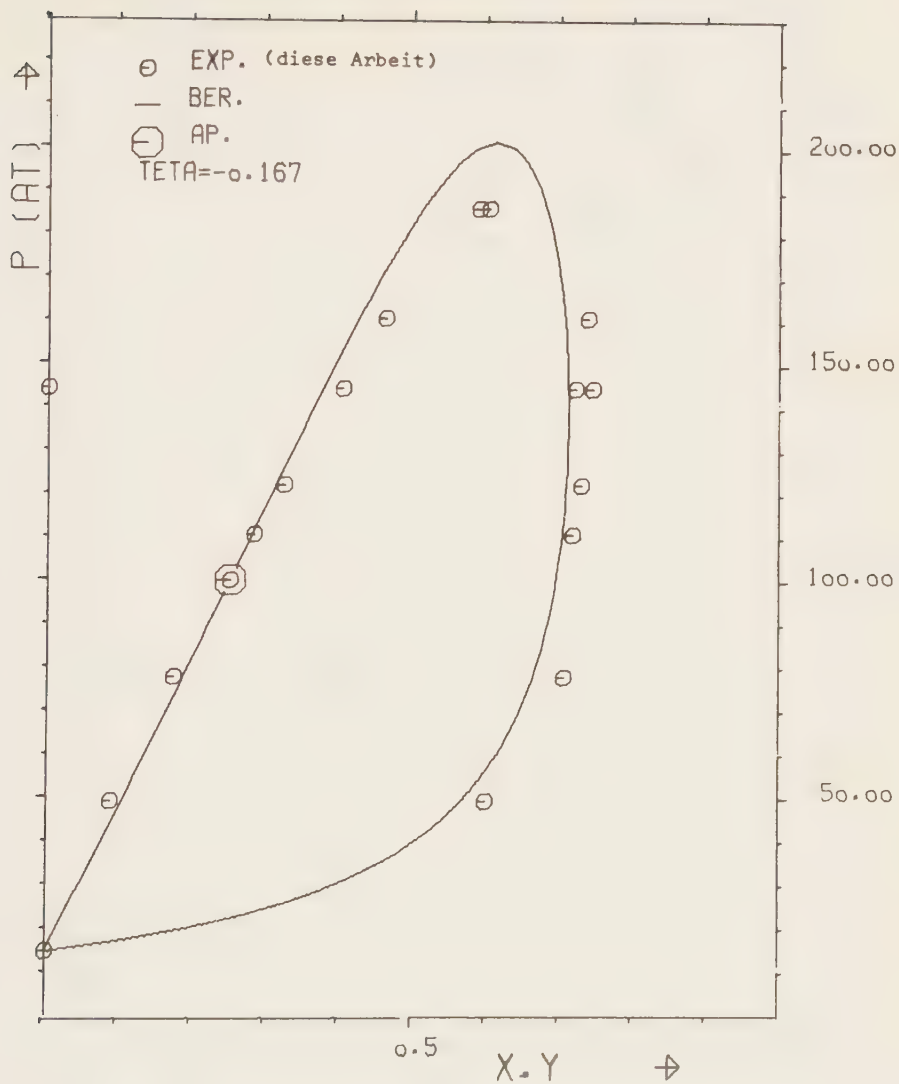
Abb. 29



P-X-ISOTHERME STICKSTOFF - HEPTAN

T = 472.2°K

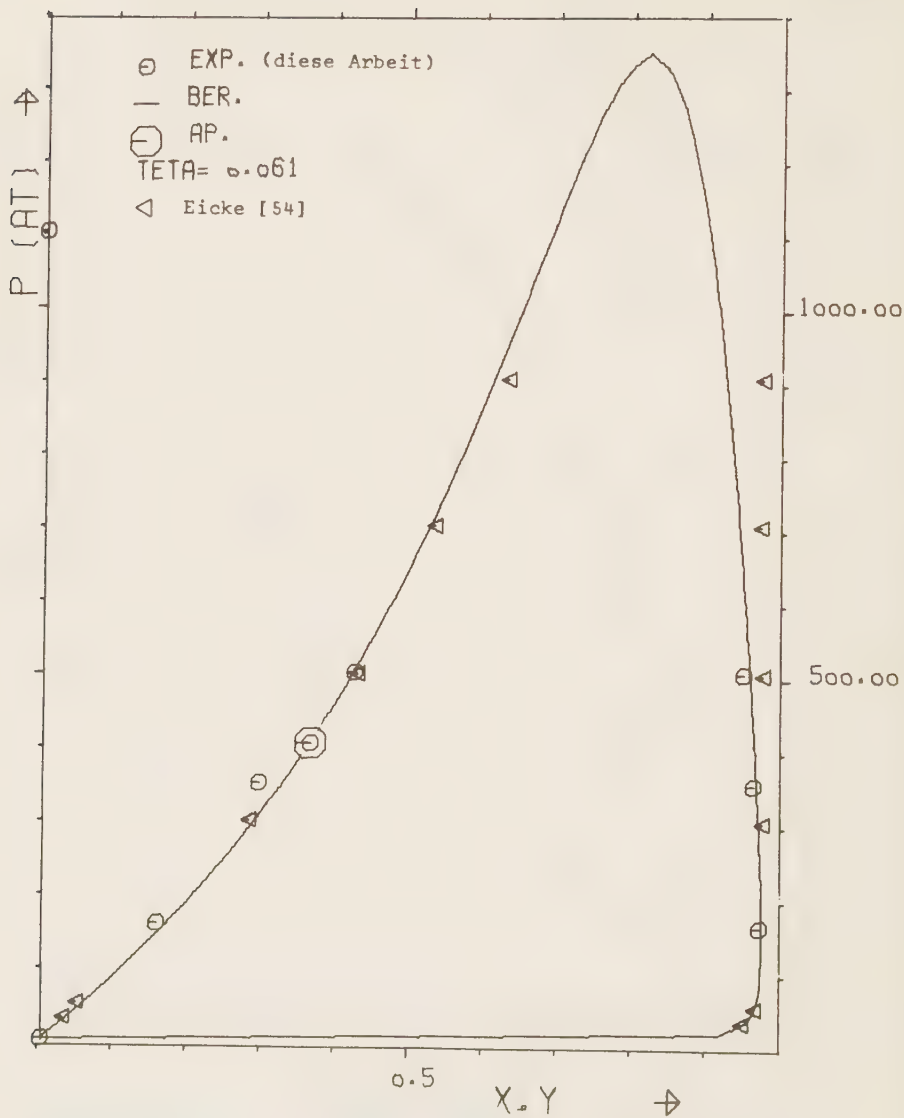
Abb. 30



P-X-ISOTHERME STICKSTOFF - HEPTAN

$T = 497.2^{\circ}\text{K}$

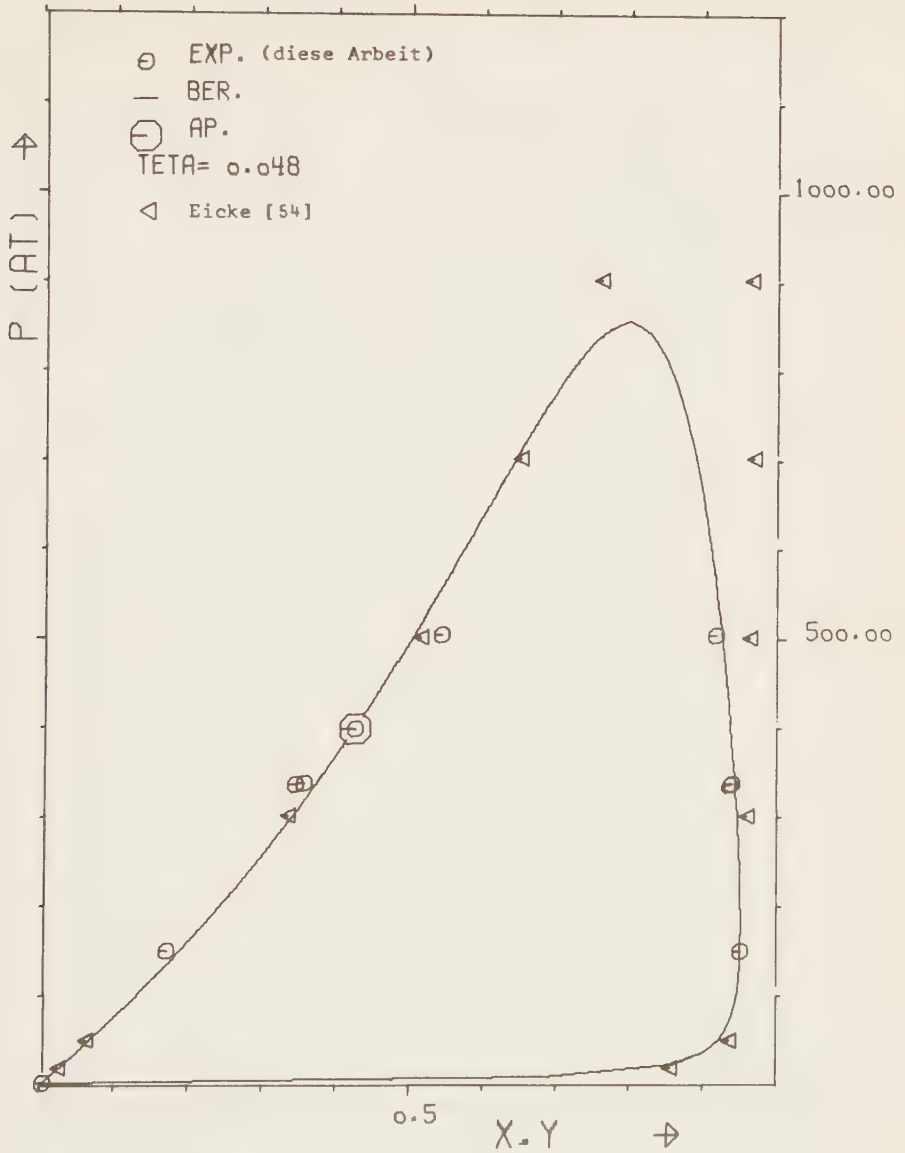
Abb. 31



P-X-ISOTHERM STICKSTOFF - MCH

T = 376.2°K

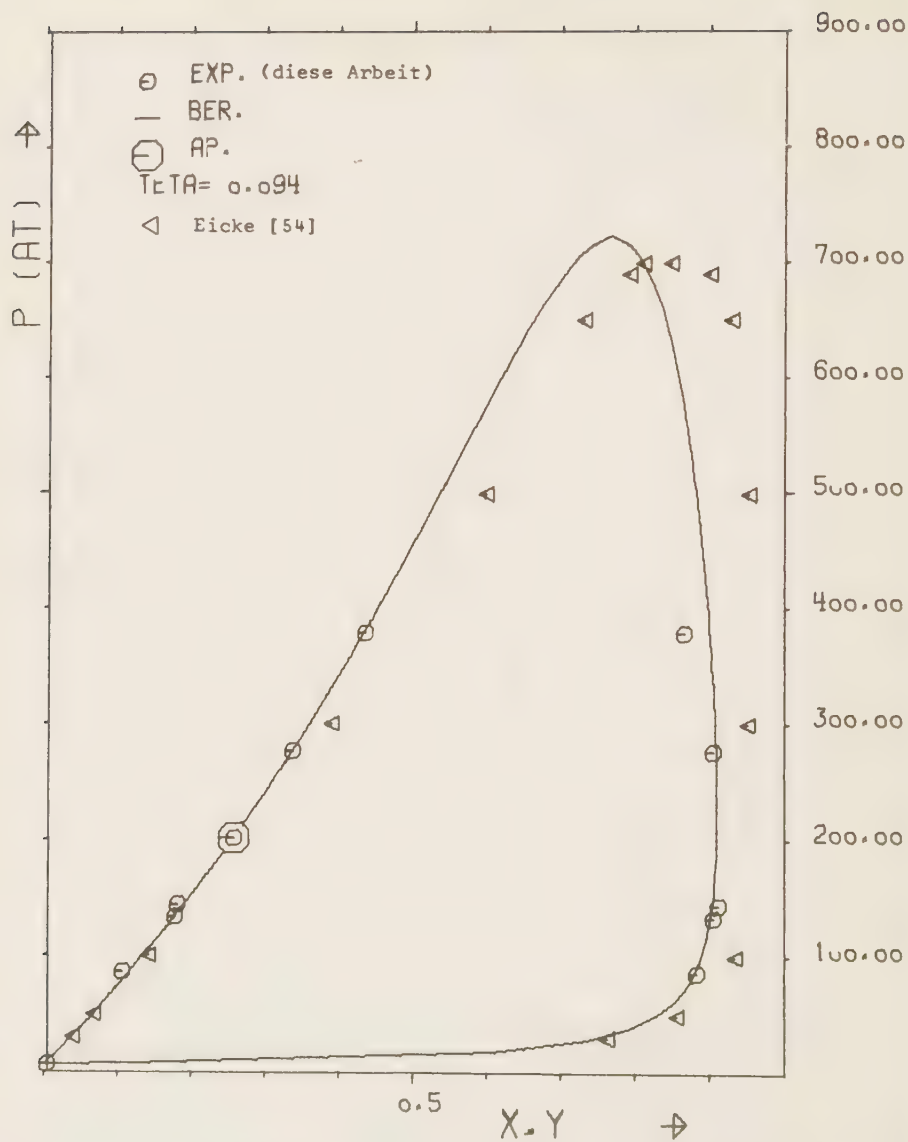
Abb. 32



P-X-ISOTHERM STICKSTOFF - MCH

T = 413.2°K

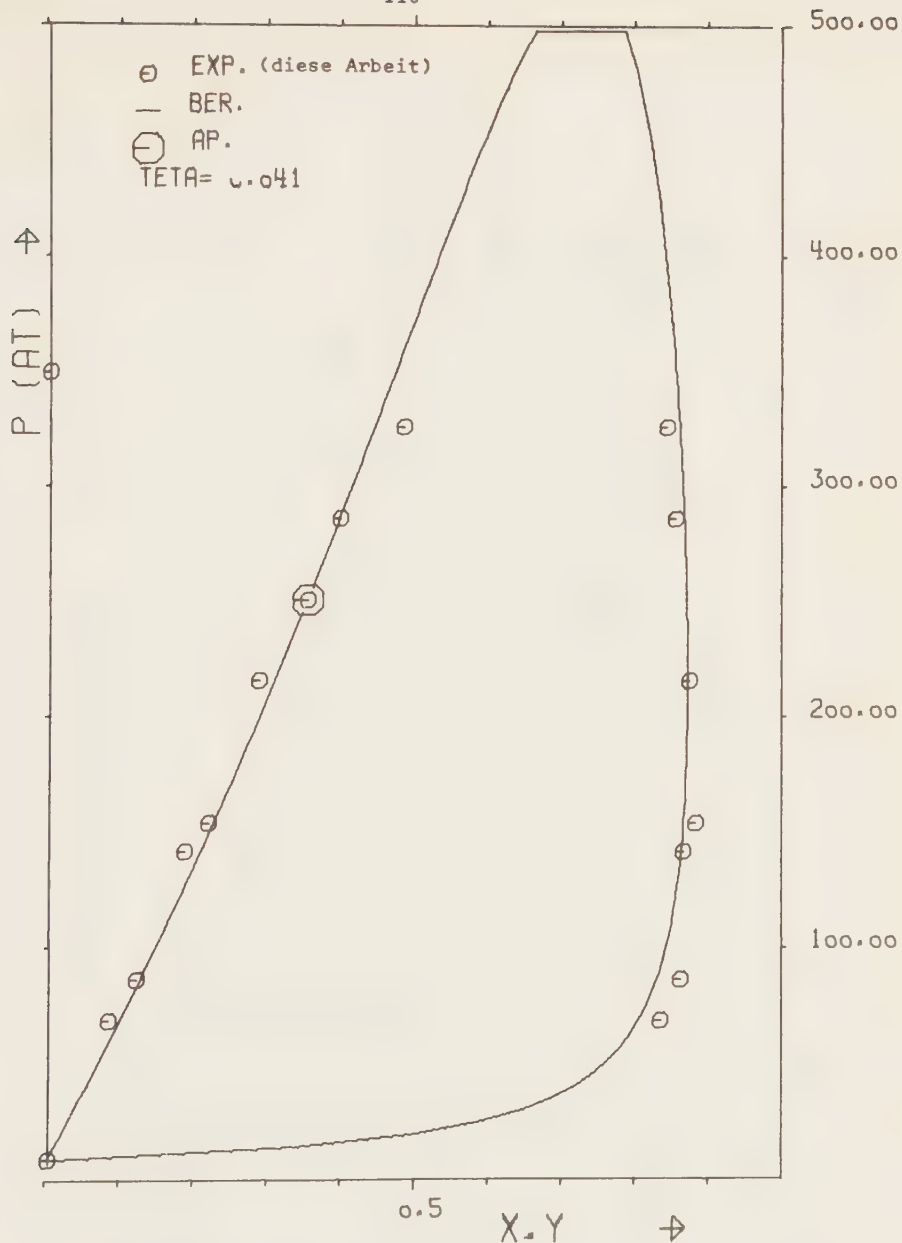
Abb. 33



P-X-ISOTHERM STICKSTOFF - MCH

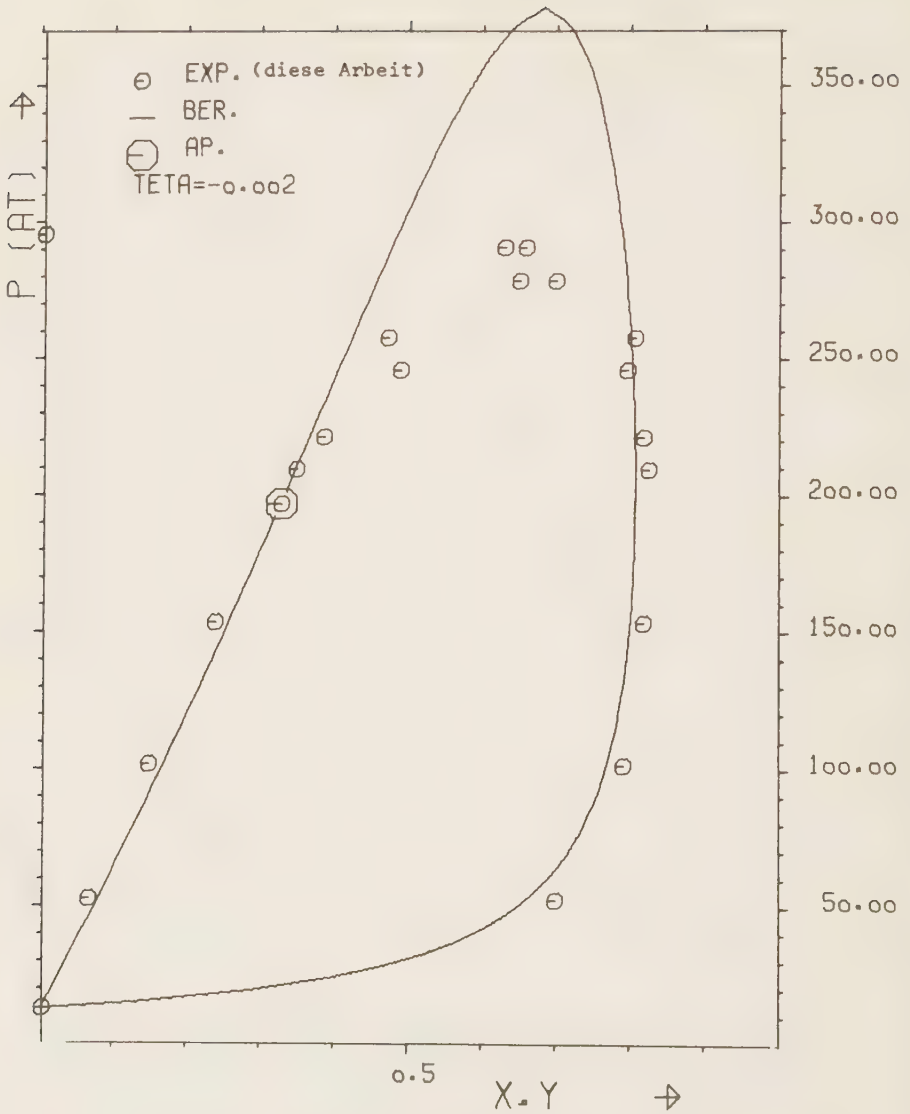
$T = 453.2^{\circ}\text{K}$

Abb. 34



P-X-ISOTHERME STICKSTOFF - MCH

T = 472.2°K



THERME STICKSTOFF - MCH

T = 497.2°K

Abb. 36

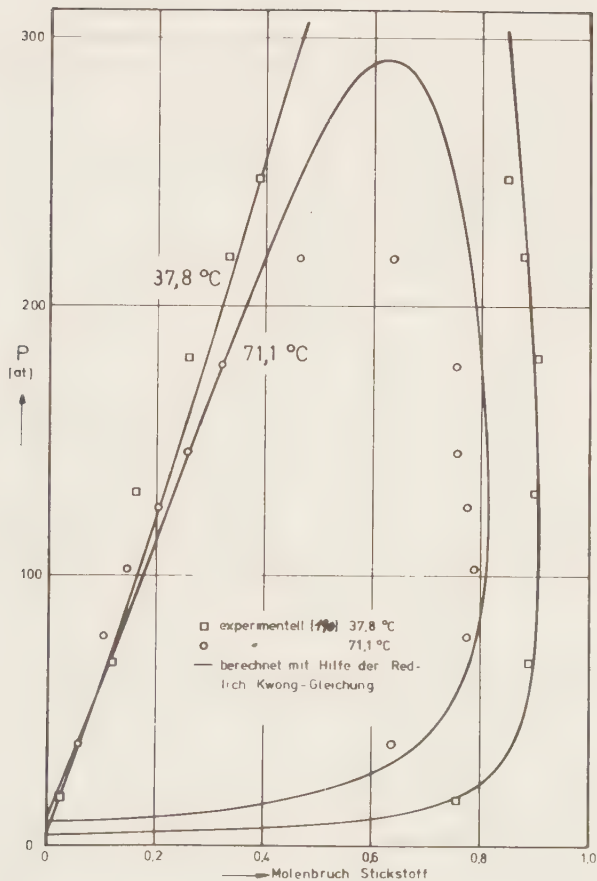


Abb.37: System n-Butan - Stickstoff

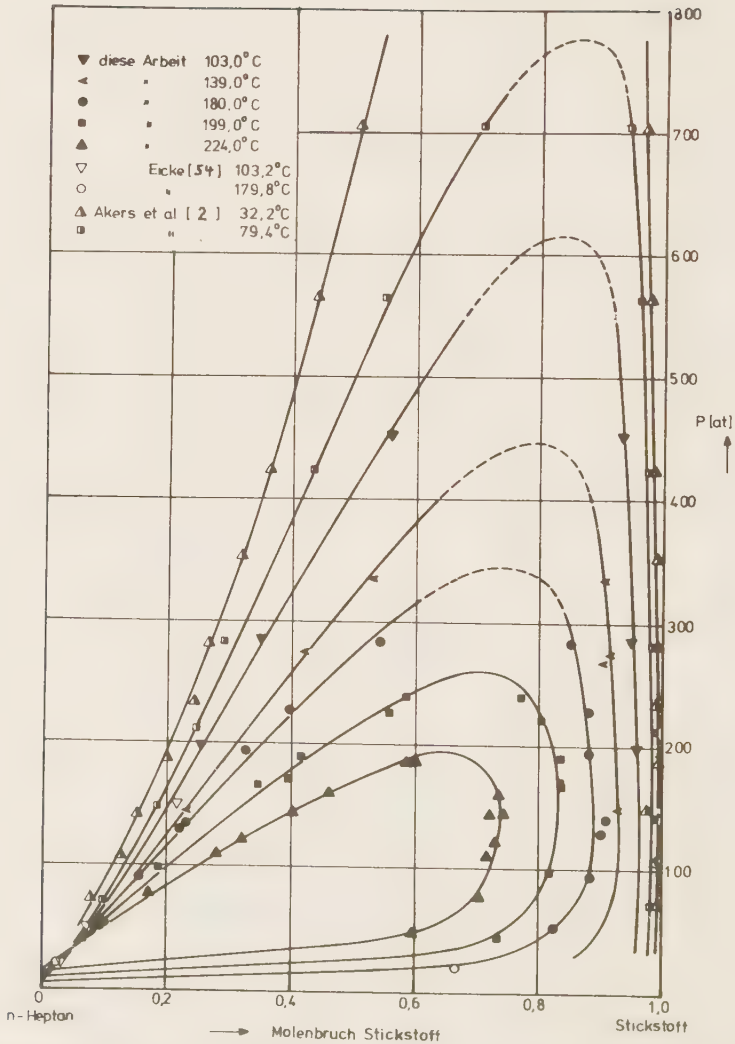


Abb. 38: P,x-Diagramm Stickstoff-n-Heptan: Zusammenstellung der bekannten und mit der Berechnung übereinstimmenden Meßergebnisse (s. Kap. 4)

2. Der kritische Punkt 1. Ordnung liegt nach der Rechnung um ca. 20 % höher als er sich durch Extrapolation der experimentellen Werte ergibt.
3. Charakteristisch ist, daß die Rechnung für die Siedelinie im unteren Druckbereich eine höhere Stickstoffkonzentration angibt. Für den oberen Druckbereich dagegen wird eine geringere Konzentration erhalten als experimentell ermittelt. Dies ist nicht nur bei den hier angeführten Systemen der Fall, sondern z. B. auch beim System n-Butan - Stickstoff, das in Abb. 37 für die Temperaturen $37,8^{\circ}\text{C}$ und $71,1^{\circ}\text{C}$ dargestellt ist.

4.1.3.2 Das System Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff

Das System Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff wurde für die Temperaturen $140, 180, 199$ und 224°C von ca. 30 at bis in die Nähe des ternären kritischen Gebietes berechnet.

In den Abbildungen 39 bis 41 sind die Ergebnisse der Rechnung im Vergleich zum Experiment dargestellt. Die Tabellen 16 und 17 geben die Ergebnisse der Rechnung in einem größeren Druckbereich für bestimmte Verhältnisse von n-Heptan zu Methylcyclohexan wieder. Es sind die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen, die Gleichgewichtskonstanten und die Trennfaktoren angeführt. Im Anhang ist in Abb. 44 als Beispiel ein Ausdruck des Rechners für 224°C und 130 und 160 at wiedergegeben.

Der Vergleich der Ergebnisse der Rechnung mit den experimentellen Werten führt zu folgendem Bild:

1. Mit Ausnahme der kritischen Gebiete werden auch die ter-

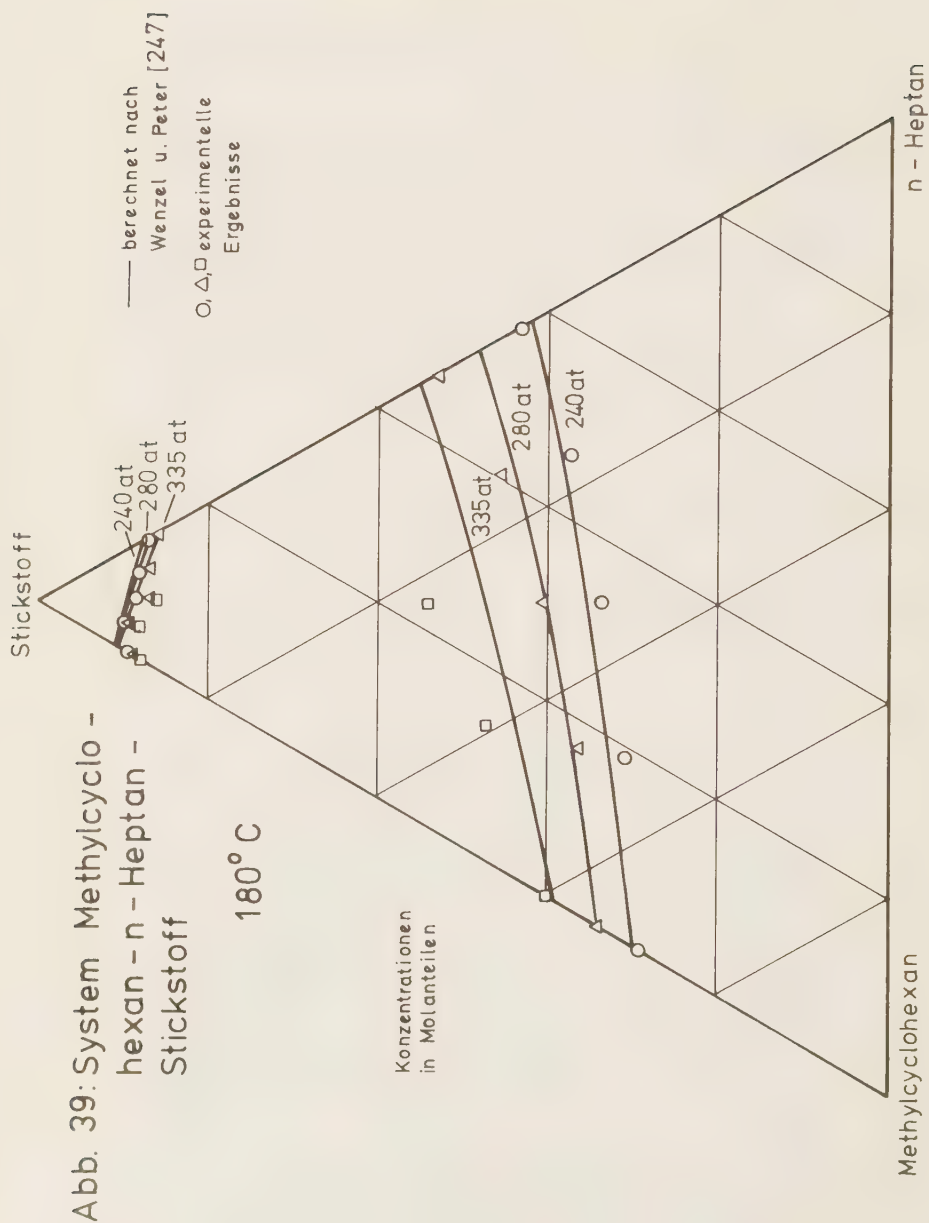
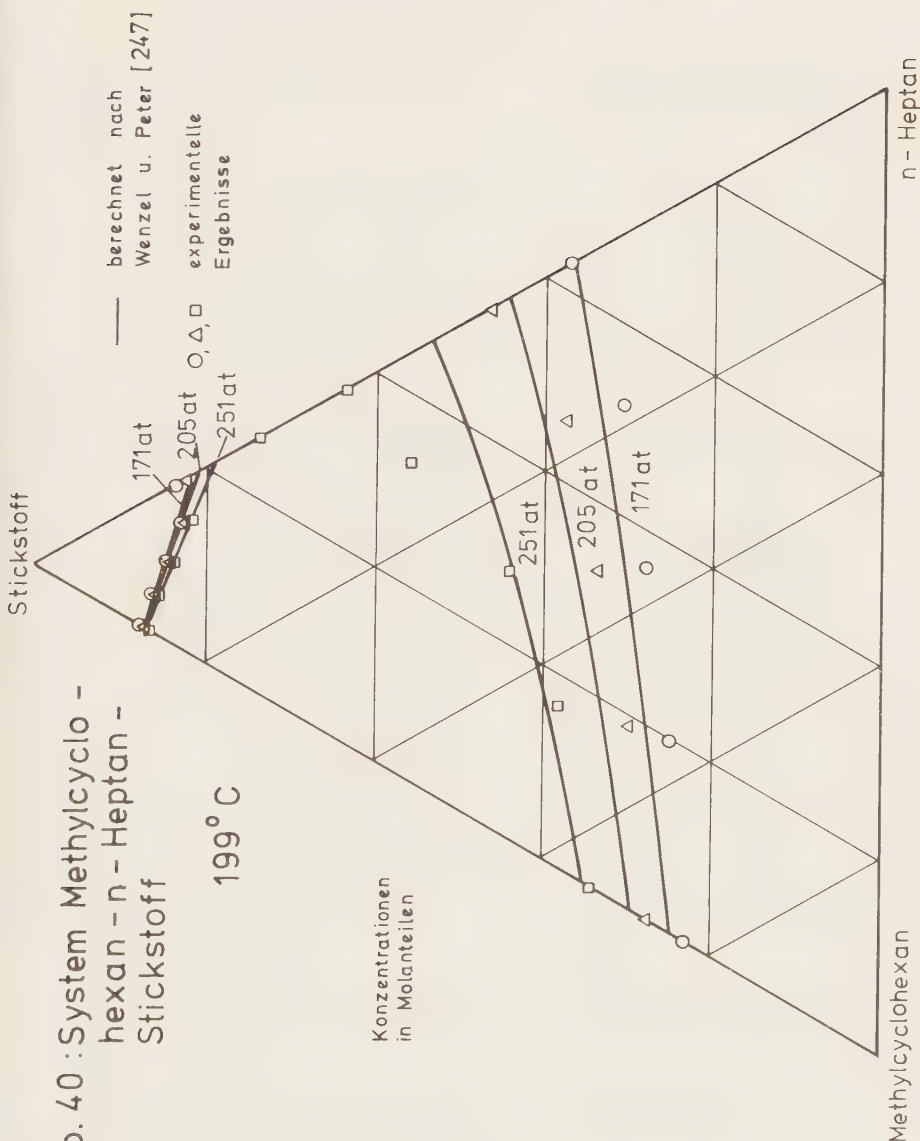


Abb. 40 : System Methylcyclohexan - n - Heptan - Stickstoff



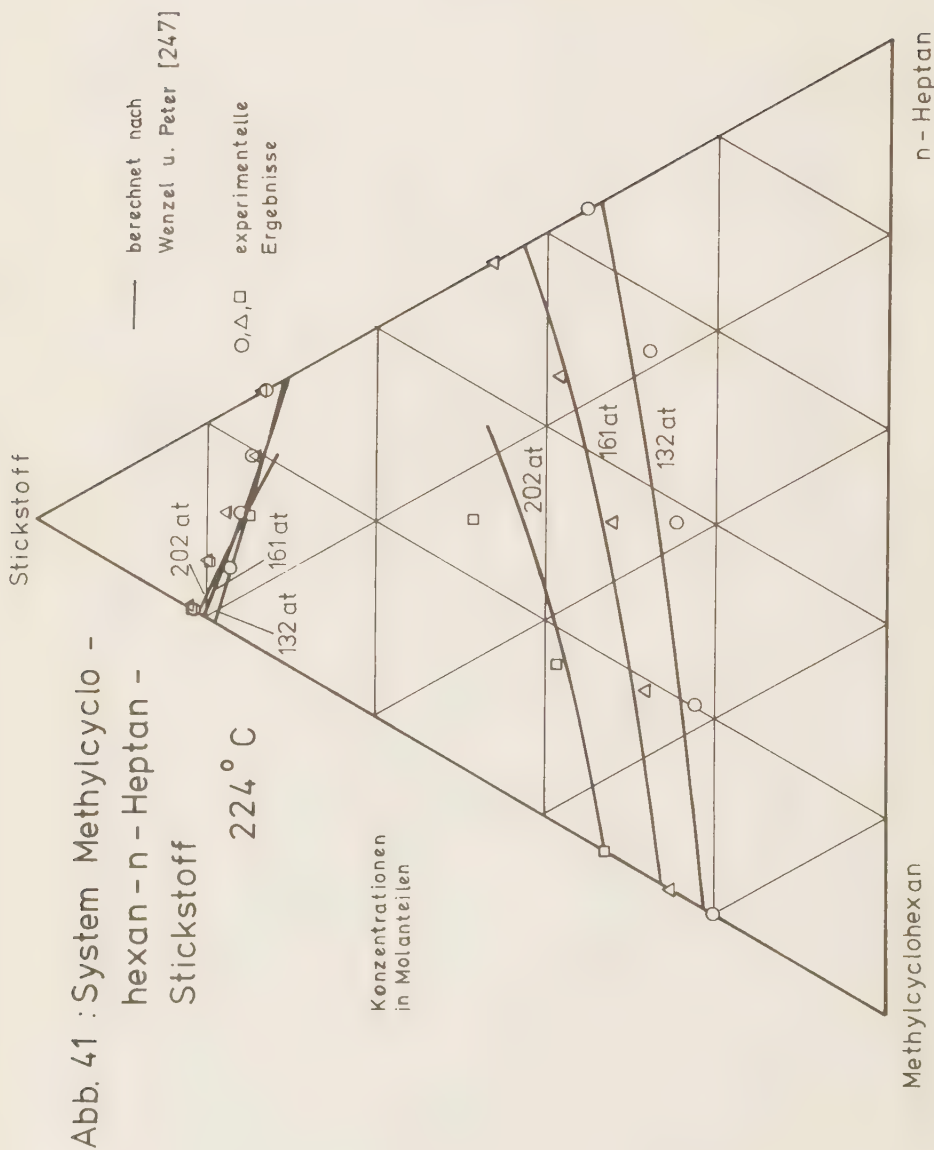


Tabelle 16 : Ergebnisse der Berechnung des Systems Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff nach der Methode von Wenzel und Peter
Abhängigkeit des Trennfaktors α_{21} vom Druck.

P	at	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃	K ₁	K ₂	K ₃	α_{21}	$\frac{X_2}{X_1}$
T = 412.2° K												
100		.4440	.4077	.1483	.0287	.0298	.9415	.0646	.0731	6.30	1.131	.92
150		.4137	.3713	.2150	.0262	.0269	.9469	.0653	.0724	4.40	1.144	.90
200		.4151	.3119	.2729	.0282	.0245	.9473	.0679	.0786	3.47	1.156	.75
250		.3820	.2884	.3296	.0295	.0258	.9447	.0772	.0895	2.87	1.158	.75
300		.3673	.2531	.3796	.0328	.0262	.9410	.0893	.1035	2.48	1.159	.69
350		.3454	.2510	.4336	.0339	.0312	.9349	.1075	.1243	2.16	1.157	.80
400		.2729	.2424	.4847	.0359	.0366	.9275	.1316	.1510	1.91	1.148	.89
450		.2965	.1876	.5159	.0449	.0326	.9225	.1514	.1738	1.79	1.147	.63
500		.2731	.1636	.5573	.0504	.0357	.9139	.1845	.2105	1.64	1.141	.62
550		.2539	.1488	.5953	.0577	.0379	.9044	.2255	.2547	1.52	1.130	.58
600		.2447	.1259	.6294	.0672	.0386	.8943	.2746	.3066	1.42	1.116	.51
T = 453.2° K												
50		.5529	.3726	.0745	.1060	.0793	.8147	.1917	.2128	10.94	1.110	.67
90		.4736	.3861	.1404	.0682	.0619	.8700	.1440	.1603	6.20	1.113	.81
130		.4556	.3448	.1996	.0600	.0509	.8891	.1317	.1476	4.45	1.121	.76
170		.4044	.3375	.2581	.0540	.0505	.8955	.1335	.1496	3.47	1.121	.83
210		.3772	.3114	.3114	.0534	.0473	.8972	.1416	.1586	2.88	1.121	.83
250		.3662	.2747	.3592	.0562	.0494	.8964	.1535	.1722	2.50	1.122	.75
290		.3125	.2750	.4125	.0549	.0539	.8912	.1757	.1960	2.16	1.116	.88
330		.3253	.2249	.4498	.0632	.0487	.8881	.1943	.2165	1.97	1.115	.69
370		.2912	.2126	.4962	.0662	.0535	.8803	.2273	.2516	1.77	1.107	.73
410		.2625	.1967	.5408	.0710	.0584	.8705	.2705	.2969	1.61	1.098	.75
450		.2377	.1779	.5845	.0780	.0634	.8586	.3281	.3564	1.47	1.086	.75
490		.2144	.1571	.6285	.0879	.0689	.8432	.4100	.4386	1.34	1.070	.73

P _{at}	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃	K ₁	K ₂	K ₃	a ₂₁	$\frac{X_2}{X_1}$
T = 472.2° K											
40	.5303	.4071	.0626	.1670	.1421	.6909	.3149	.3149	11.04	1.108	.77
70	.4789	.3995	.1216	.1105	.1028	.7867	.2307	.2573	6.47	1.115	.83
100	.4789	.3509	.1754	.0961	.0800	.8238	.2029	.2280	4.70	1.124	.74
130	.4234	.3460	.2306	.0838	.0771	.8391	.1979	.2228	3.64	1.126	.82
160	.3854	.3224	.2821	.0801	.0736	.8463	.2026	.2283	3.00	1.127	.81
190	.3823	.2882	.3294	.0816	.0694	.8443	.2134	.2408	2.56	1.128	.75
220	.3195	.2949	.3856	.0766	.0793	.8441	.2397	.2689	2.19	1.122	.92
250	.3297	.2458	.4245	.0858	.0717	.8425	.2602	.2917	1.98	1.121	.75
280	.2825	.2392	.4783	.0868	.0814	.8318	.3073	.3403	1.74	1.108	.85
310	.3098	.1840	.5061	.1027	.0677	.8296	.3315	.3679	1.64	1.110	.59
340	.2746	.1693	.5561	.1110	.0746	.8144	.4042	.4406	1.46	1.090	.62

T = 497.2° K											
50	.4757	.4369	.0874	.1975	.1993	.6032	.41518	.45617	6.90	1.099	.92
70	.4164	.4475	.1362	.1491	.1762	.6748	.35807	.3937	4.95	1.096	1.07
90	.3910	.4263	.1827	.1300	.1561	.7139	.3325	.3662	3.91	1.101	1.09
110	.3826	.3911	.2264	.1233	.1392	.7375	.03223	.3559	3.26	1.104	1.02
130	.3837	.3492	.2671	.1234	.1242	.7525	.3216	.3557	2.82	1.106	.91
150	.3162	.3647	.3191	.1086	.1376	.7538	.3435	.3773	2.36	1.099	1.15
170	.3369	.3094	.3536	.1191	.1203	.7605	.3535	.3888	2.15	1.100	.92
190	.2828	.3108	.4064	.1126	.1346	.7528	.3982	.4331	1.85	1.088	1.10
210	.3171	.2504	.4325	.1305	.1124	.7571	.4115	.4489	1.75	1.091	.79
230	.2688	.2437	.4875	.1313	.1278	.7410	.4885	.5244	1.52	1.074	.91
250	.2350	.2295	.5355	.1241	.1243	.7516	.5281	.5416	1.40	1.026	.98

Tabelle 17 : Ergebnisse der Berechnung des Systems Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff nach der Methode von Wenzel und Peter
Abhängigkeit des Trennfaktors α_{21} vom Verhältnis n-Heptan zu Methylcyclohexan.

P	T = 453.2° K										$\frac{x_2}{x_1}$
(at)	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	K_1	K_2	K_3	α_{21}	
280	.6323	.0245	.3431	.0883	.0040	.9078	.1396	.1633	2.646	1.169	.0387
	.6156	.0384	.3460	.0867	.0063	.9070	.1408	.1641	2.621	1.165	.0624
	.5972	.0537	.3491	.0850	.0088	.9062	.1423	.1639	2.596	1.151	.0899
	.5766	.0706	.3528	.0831	.0117	.9052	.1441	.1657	2.566	1.1499	.1224
	.5544	.0891	.3565	.0809	.0149	.9042	.1459	.1672	2.536	1.146	.1607
	.5292	.1098	.3609	.0784	.0186	.9030	.1481	.1694	2.502	1.143	.2075
	.5010	.1331	.3660	.0755	.0228	.9017	.1507	.1713	2.464	1.137	.2657
	.4689	.1593	.3718	.0721	.0278	.9001	.1538	.1745	2.421	1.135	.3397
	.4321	.1893	.3786	.0680	.0337	.8983	.1574	.1780	2.373	1.131	.4381
	.3894	.2239	.3867	.0631	.0408	.8961	.1620	.1822	2.317	1.125	.5750
	.3391	.2644	.3965	.0569	.0496	.8935	.1678	.1876	2.254	1.118	.7797
	.2785	.3126	.4088	.0489	.0610	.8902	.1756	.1951	2.178	1.112	1.1224
	.2034	.3718	.4249	.0379	.0764	.8858	.1863	.2055	2.085	1.103	1.8279
	.1053	.4473	.4473	.0214	.0992	.8795	.2032	.2218	1.966	1.091	4.279

nären Messungen von der Rechnung befriedigend erfaßt. Die Abweichungen im Molenbruch überschreiten 0,03 nicht und sind im Durchschnitt kleiner als 0,02.

2. Das kritische Gebiet wird durch die Rechnung nicht übereinstimmend mit dem Experiment dargestellt. Das war zu erwarten, weil bereits bei den binären Systemen die Darstellung des kritischen Gebietes nicht befriedigte und keinerlei zusätzliche Informationen in die Berechnung des ternären Systems eingebracht wurden.
3. Die Trennfaktoren bezüglich der Stoffe Methylcyclohexan und n-Heptan stimmen zwischen Rechnung und Experiment qualitativ und quantitativ gut überein. Experimentell ergibt sich z. B. bei 180° C, 280 at und einem Verhältnis $X_2/X_1 = 1.01$ ein Trennfaktor $\alpha_{21} = 1,109$. Die Rechnung liefert bei 180° C, 280 at und $X_2/X_1 = 1.12$ einen Trennfaktor $\alpha_{21} = 1.112$.

Die Rechnung zeigt weiter übereinstimmend mit dem Experiment, daß die Trennfaktoren mit Annäherung an das kritische Gebiet kleiner werden, mit zunehmendem Methylcyclohexan-Anteil größer werden und mit abnehmender Systemtemperatur ebenfalls höhere Werte annehmen. Zusätzlich enthüllt die Rechnung (Tabelle 16), daß der Trennfaktor als Funktion des Drucks eine flach verlaufende Kurve mit einem Maximum ergibt. Das Maximum verschiebt sich mit niedriger werdender Temperatur zu höheren Drucken.

4.1.4 Diskussion der Ergebnisse der Rechnung

Die Ursachen für die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Isothermen werden von Wenzel und Peter [247]

ausführlich diskutiert. Es kann einmal die Flächenbedingung über den ganzen Konzentrationsbereich nicht ausreichend erfüllt sein, zum anderen sind sowohl die gemessenen P,x-Isothermen als auch die P-V-T-Daten der reinen Stoffe mit Meßfehlern behaftet. In der Regel bewegen sich jedoch die Abweichungen innerhalb der mittleren experimentellen Unsicherheit der Meßwerte von $\pm 0,01$ im Molenbruch.

Die erheblich größeren Abweichungen im kritischen Gebiet lassen sich schwieriger deuten. Hier sind einmal die experimentellen Unsicherheiten wesentlich größer (Sage und Mitarbeiter) [201 - 210] geben z. B. einen maximalen Fehler von 5 % für den kritischen Druck an), zum anderen versagt die Rechenmethode bei dem Versuch, den Parameter θ_{ij} aus einem Meßwert im kritischen Gebiet zu bestimmen. Das Iterationsverfahren führt zu identischen Konzentrationen in der flüssigen und gasförmigen Phase.

Der Einfluß von Veränderungen der Eingabedaten auf das Ergebnis der Rechnung wurde an den Systemen Methylcyclohexan - Stickstoff und n-Heptan - Stickstoff bei 180°C näher untersucht. Dabei wurde folgendes festgestellt:

Eine Ungenauigkeit im Dampfdruck wirkt sich auf das Ergebnis der Rechnung nur sehr wenig aus.

Eine Erhöhung des Dampfdrucks um 1 % ergab keine Veränderung des kritischen Druckes, jedoch eine Abnahme der kritischen Konzentration von 0,7505 auf 0,7494, wobei sich der kritische Punkt 2. Ordnung von 187 at und 88,20 Mol% Stickstoff auf 187 at und 88,10 Mol% Stickstoff veränderte. Eine Erhöhung des Dampfdrucks um 8 % verringerte den kritischen Druck 1. Ordnung um 1 Mol%, die Konzentration des

kritischen Punktes 2. Ordnung um 0,006 im Molenbruch.

Fehler im Volumen des überkritischen Stoffes bei kleinem Druck wirken sich sehr stark aus. Eine Erhöhung des Virialkoeffizienten von Stickstoff um 2 ml (0,005 % des Volumenwertes) vergrößert die kritische Konzentration 2. Ordnung um 0,007 im Molenbruch.

Der Einfluß des Volumens des überkritischen Stoffes bei hohem Druck fällt weniger ins Gewicht. Eine Verringerung dieses Wertes um 0,5 % ist nötig, um ungefähr die gleiche Veränderung des kritischen Punktes 2. Ordnung zu erzielen, zu der beim Volumenwert bei niedrigem Druck 0,005 % genügen.

Natürgemäß hat der Anpassungspunkt, aus dem der binäre Parameter θ_{ij} bestimmt wird, großen Einfluß. Eine Verschiebung um 0,007 im Molenbruch zu höheren Stickstoffkonzentrationen ergibt eine Erniedrigung des kritischen Punktes 1. Ordnung um 20 at (7 %) und eine Erniedrigung der kritischen Konzentration 2. Ordnung um 0,002 im Molenbruch. Eine Verlagerung des Anpassungspunktes von niedrigen zu hohen Drucken zeigt eine Abhängigkeit des Parameters θ_{ij} dergestalt, daß θ_{ij} von 0,067 bei 50 at auf - 0,046 bei 280 at abnimmt.

Soll eine Berechnungsmethode erfolgreich zur Vorausberechnung von Phasengleichgewichten und nicht nur zur Korrelation

von Meßwerten dienen, ist es erforderlich, daß die Eingabedaten so verwendet werden, wie sie aus der Literatur bekannt sind, oder sich aus Messungen ergeben. Für die Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurde dies eingehalten. Bei der Suche in der Literatur nach Daten der reinen Stoffe wurden zwischen verschiedenen Autoren z. T. erhebliche Unterschiede festgestellt. So ergeben sich für die Virialkoeffizienten von n-Heptan zwischen den Angaben nach Kogan [106] und Dymond und Smith [53] Unterschiede von 20 %. Die Daten für den 2. Virialkoeffizienten von Stickstoff sind mit einer Unsicherheit von 1 ml oder ungefähr 10 % behaftet. Die in der Literatur enthaltenen Daten für die Stoffe Methylcyclohexan, n-Heptan und Stickstoff wurden zusammengestellt und nach kritischer Sichtung für die Rechnung die wahrscheinlichsten Werte ausgesucht und nicht die, die am besten passen würden.

Als Anpassungspunkt wurde kein experimentell gefundener Punkt auf der Siedelinie sondern ein Punkt der ausgeglichenen Kurve verwendet. Experimentelle Punkte sind mit Fehlern verschiedenster Art behaftet. Eine Ausgleichskurve mittelt die zufälligen Fehler, wodurch ein beliebiger Punkt dieser Kurve als Anpassungspunkt besser geeignet erscheint.

4.2 Berechnung der Phasengleichgewichte nach der Methode von Prausnitz und Chueh [160]

Als Vergleich zu der im vorigen Kapitel diskutierten Berechnungsmethode für Phasengleichgewichte mit Hilfe der Redlich-Kwong-Gleichung wurde die Berechnung der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Phasengleichgewichte nach der 1968 von Prausnitz und Chueh [160] veröffentlichten Methode versucht. Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Berechnungsverfahren verwenden Prausnitz und Chueh neben der Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong verschiedene andere empirische Beziehungen zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Mehrkomponentensystemen.

4.2.1 Theoretische Grundlagen

Die n Gleichgewichtsbedingungen für ein n -Komponenten-System lauten in der Schreibweise der Fugazitäten f :

$$f_i^V = f_i^L \quad (1)$$

wobei sich der Index V auf die Gasphase und L auf die flüssige Phase bezieht. Die Lösungen des Gleichungssystems müssen außerdem den Bedingungen gehorchen:

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1 \quad ; \quad \sum_{i=1}^n Y_i = 1 \quad (2)$$

wobei X_i den Molenbruch des Stoffes i in der flüssigen Phase und Y_i den Molenbruch des Stoffes i in der Gasphase bedeuten.

Die Fugazität in der Gasphase f_i^V und die Fugazität in der flüssigen Phase f_i^L werden nach Einführen von Hilfsfunktionen durch die folgenden Beziehungen dargestellt:

$$f_i^V \equiv \phi_i \cdot Y_i \cdot P \quad (3)$$

$$f_i^L \equiv \gamma_i \cdot X_i \cdot f_i^O \quad (4)$$

Darin bedeutet P den Gesamtdruck des Systems, ϕ_i den Fugazitätskoeffizienten der Komponente i in der Gasphase, γ_i den Aktivitätskoeffizienten der Komponente i in der flüssigen Phase und f_i^O die Standardfugazität der Komponente i beim Bezugsdruck Null.

Sind Fugazitätskoeffizient, Aktivitätskoeffizient und Standardfugazität in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Konzentration bekannt, kann aus den Gleichungen (1) bis (4) das Phasengleichgewicht berechnet werden.

Die Gleichung für den Fugazitätskoeffizienten lautet [160]:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (5)$$

Die zur Lösung dieser Gleichung notwendigen Volumendaten werden aus einer modifizierten Form der Redlich-Kwong-Gleichung ermittelt. Die in den Redlich-Kwong-Konstanten a und b ursprünglich auftretenden universellen Konstanten werden als stoffabhängig angesehen:

$$a = \frac{\Omega_a \cdot R^2 \cdot T_{kr}^{2,5}}{P_{kr}} \quad ; \quad b = \frac{\Omega_b \cdot R \cdot T_{kr}}{P_{kr}} \quad (6)$$

Die Konstanten Ω_a und Ω_b werden durch Anpassung an das volumetrische Verhalten des reinen Stoffes bestimmt.

Die Mischungsregeln werden folgendermaßen angegeben [160]:

$$b = \sum_{i=1}^n Y_i \cdot b_i \quad (7)$$

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n Y_i \cdot Y_j \cdot a_{ij} \quad (8)$$

$$a_{ij} = \frac{(\Omega_{ai} + \Omega_{aj}) R^2 \cdot T_{krij}^{2,5}}{2 \cdot P_{krij}} \quad (9)$$

$$P_{krij} = \frac{Z_{krij} \cdot R \cdot T_{krij}}{V_{krij}} \quad (10)$$

$$V_{krij}^{1/3} = \frac{1}{2} (V_{kri}^{1/3} + V_{krj}^{1/3}) \text{ für } \frac{V_{kri}}{V_{krj}} < 3 \quad (11a)$$

$$V_{krij} = \frac{1}{2} (V_{kri} + V_{krj}) \text{ für } \frac{V_{kri}}{V_{krj}} > 3 \quad (11b)$$

$$Z_{krij} = 0.291 - 0.08 \left(\frac{\omega_i + \omega_j}{2} \right) \quad (12)$$

$$T_{krij} = \sqrt{T_{krii} \cdot T_{krjj}} \cdot (1 - K_{ij}) \quad (13)$$

In den obigen Gleichungen bedeuten ω den azentrischen Faktor, Z_{krij} den Kompressibilitätsfaktor, K_{ij} eine binäre Konstante, die die Abweichung vom geometrischen Mittel für T_{krij} berücksichtigt und T_{krij} und P_{krij} die kritische Temperatur bzw. den kritischen Druck für die binären Systeme. Der von Pitzer als dritter Parameter in die Theorie der übereinstimmenden Zustände eingeführte azentrische Faktor ist ein Maß für die Abweichung der zwischenmolekularen Kräfte von der zentrischen Richtung. Er ist definiert durch die Beziehung [128]:

$$\omega \equiv - \log \left(\frac{P^S}{P_{kr}} \right)_{T/T_{kr} = 0,7} - 1,000$$

Darin bedeuten P^S den Sättigungsdruck, P_{kr} und T_{kr} den kritischen Druck bzw. die kritische Temperatur des reinen Stoffes.

Wird die Redlich-Kwong-Gleichung unter Berücksichtigung der Gl. (6) bis (13) in Gl. (5) eingesetzt, ergibt sich für den Fugazitätskoeffizienten der Komponente k [160]:

$$\begin{aligned} \ln \phi_k = & \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_k}{V-b} - \frac{2 \sum_{i=1}^n Y_i \cdot a_{ik}}{RT^{3/2} \cdot b} \cdot \ln \frac{V+b}{V} + \\ & + \frac{a b_k}{RT^{3/2} \cdot b^2} \left[\ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b} \right] - \ln \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad (14) \end{aligned}$$

Für die Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten gilt:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, X} = \frac{\bar{V}_i}{R \cdot T} \quad (15)$$

worin $\bar{V}_i$ das partielle Molvolumen des Stoffes i bedeutet. Zur Umrechnung des Aktivitätskoeffizienten auf einen beliebigen Bezugsdruck P^+ wird Gl. (15) integriert:

$$\gamma_i^{(P^+)} = \gamma_i^{(P)} \exp \int_P^{P^+} \frac{\bar{V}_i}{RT} dP \quad (16)$$

Das zur Bestimmung des partiellen Molvolumens $\bar{V}_i$ notwendige Sättigungsvolumen der Flüssigkeitsmischung wird aus der empirischen Beziehung von Lyckman und Eckert [131] ermittelt. Diese lautet:

$$v_R = v_R^{(0)} + \omega \cdot v_R^{(1)} + \omega^2 \cdot v_R^{(2)} \quad (17)$$

worin v_R das reduzierte Sättigungsvolumen $v_R = v/v_{KR}$, ω den azen-trischen Faktor und $v_R^{(0)}$, $v_R^{(1)}$ und $v_R^{(2)}$ tabellierte Funktionen der reduzierten Temperatur bedeuten. Diese Beziehung stellt eine leichte Veränderung der Tabellen von Pitzer für das Sättigungs-volumen reiner unpolarer oder leicht polarer Stoffe dar.

$$v_R^{(j)} = a^{(j)} + b^{(j)} \cdot T_R + c^{(j)} \cdot T_R^{(2)} + d^{(j)} \cdot T_R^3 + e^{(j)}/T_R + f^{(j)} \cdot \ln(1 - T_R) \quad (18)$$

worin $a^{(j)}$ bis $f^{(j)}$ Koeffizienten für $v_R^{(0)}$, $v_R^{(1)}$ und $v_R^{(2)}$ sind.

j	$a^{(j)}$	$b^{(j)}$	$c^{(j)}$	$d^{(j)}$	$e^{(j)}$	$f^{(j)}$
0	0.11917	0.009513	0.21091	-0.06922	0.07486	-0.084476
1	0.98465	-1.60378	1.82484	-0.61432	-0.34546	0.087037
2	-0.55314	-0.15793	-1.01601	0.34095	0.46795	-0.239938

Zur Anwendung der Gl. (17) auf Stoffgemische werden folgende Mischungsregeln herangezogen:

$$v_{krM} = \sum_{i=1}^n X_i \cdot v_{kri} \quad (19)$$

$$T_{krM} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \phi_i \cdot \phi_j \cdot T_{krij} \quad (20)$$

$$\omega_M = \sum_{i=1}^n \phi_i \cdot \omega_i \quad (21)$$

$$\phi_k = \frac{X_k \cdot v_{krk}}{\sum_{i=1}^n X_i \cdot v_{kri}} \quad (22)$$

$$T_{krij} = \sqrt{T_{krii} \cdot T_{krjj} \cdot (1 - k_{ij})} \quad (23)$$

Darin bedeuten v_{kr} und T_{kr} das kritische Volumen bzw. die kritische Temperatur und k_{ij} einen binären Parameter, der die Abweichung der kritischen Temperatur vom geometrischen Mittel berücksichtigt.

Für reduzierte Temperaturen $T_R > 0.93$ (wobei die kritische Systemtemperatur maßgebend ist) werden die Beziehungen zur Bestimmung des Sättigungsvolumens nochmals modifiziert. Wichtig ist dabei, daß zusätzlich zu einer empirisch ermittelten Korrekturfunktion zwei binäre Parameter τ_{12} und v_{12}

eingeführt werden, die aus experimentellen Daten über die kritische Temperatur bzw. das kritische Volumen der binären Systeme ermittelt werden müssen.

Durch partielle Differentiation der Redlich-Kwong-Gleichung wird für das partielle Molvolumen der folgende Ausdruck erhalten:

$$\bar{v}_K = \frac{-(\frac{\partial P}{\partial n_K})_{T, v, n_i (i \neq K)}}{(\frac{\partial P}{\partial v})_{T, n}} \quad (24)$$

$$\bar{v}_K = \frac{\frac{RT}{v-b} (1 + \frac{b_K}{v-b}) - \frac{2 (\sum_i X_i a_{Ki}) - ab_K / (v+b)}{v(v+b) \sqrt{T}}}{\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{a}{\sqrt{T}} \left[\frac{2v+b}{v^2(v+b)^2} \right]} \quad (20)$$

In Gleichung (20) wird das aus den Beziehungen (17) und (18) errechnete Sättigungsvolumen der Flüssigkeitsmischung eingesetzt.

Für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Konzentration verwenden Prausnitz und Chueh ein modifiziertes Modell nach van Laar [160]:

$$\ln \gamma_1^{(P^+)} = A \cdot \psi_2^2 + B \cdot \psi_2^4 \quad (21)$$

$$\ln \gamma_2^{+(P^*)} = A \cdot \left(\frac{v_{kr2}}{v_{kr1}} \right) \left(\psi_2^4 - \frac{4}{3} \psi_2^3 \right) + B \left(\frac{v_{kr2}}{v_{kr1}} \right) \cdot \left(\psi_2^4 - \frac{4}{3} \psi_2^3 \right) \quad (22)$$

$$\text{mit } A = a_{22(1)} \cdot v_{kr1}, B = 3\eta_{2(1)} \cdot a_{22(1)} \cdot v_{kr1}$$

$$\text{und } \psi_i = \frac{X_i \cdot v_{kri}}{\sum_i X_i \cdot v_{kri}}$$

Darin bedeuten ψ den Molenbruch, v_{kri} das kritische Volumen der Komponente i , $a_{22(1)}$ einen binären Parameter zur Charakterisierung der zwischenmolekularen Kräfte der Moleküle 2 in Umgebung der Moleküle 1. Der Stern $^+$ weist auf die unsymmetrische Normierung der Aktivitätskoeffizienten hin: Für die unterkritische Komponente 1 ist die Standardfugazität die Fugazität der reinen Flüssigkeit 1 bei Systemtemperatur und Bezugsdruck P^+ . Für die überkritische Komponente 2 ist die Standardfugazität die Henry-Konstante für die Lösung der Komponente 2 in der Komponente 1 bei Systemtemperatur und Bezugsdruck P^+ . Demnach gehen beide Aktivitätskoeffizienten gegen den Wert 1, wenn die flüssige Lösung bezüglich der leichten Komponente 2 unendlich verdünnt wird [160].

$$\gamma_1^{(P^*)} \rightarrow 1, \text{ wenn } X_1 \rightarrow 1$$

$$\gamma_2^{+(P^*)} \rightarrow 1, \text{ wenn } X_2 \rightarrow 0.$$

$\eta_{2(1)}$ ist ein weiterer binärer Parameter, der ein Maß dafür

ist, wie wirkungsvoll die Komponente 2 die Komponente 1 verdünnt [160].

Die Standardfugazität wird aus einer empirischen tabellierten Funktion bestimmt [132]:

$$\frac{f_i^{o(P^+)}}{P_{kri}} = f_R^{(0)} \cdot \left(\frac{T}{P_{kri}}\right) + \omega_i \cdot f_R^{(1)} \left(\frac{T}{T_{kri}}\right) \quad (23)$$

Die Konstanten $f_R^{(0)}$ und $f_R^{(1)}$ sind tabelliert [132].

Mit Hilfe der beschriebenen Berechnungsmethode nach Prausnitz und Chueh wurden die in dieser Arbeit experimentell untersuchten Systeme n-Heptan - Stickstoff, Methylcyclohexan - Stickstoff und Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff zu berechnen versucht.

4.2.2 Ausführung der numerischen Rechnungen nach der Methode von Prausnitz und Chueh

Die zur numerischen Ausführung der Rechnungen von Prausnitz und Chueh [160] veröffentlichten Fortran-Programme wurden übernommen und an Hand von Rechenbeispielen auf Übereinstimmung geprüft.

Die Ermittlung der binären Parameter wurde z. T. auf einem Tischrechner Modell 9100 A der Firma Hewlett-Packard vorgenommen. Die eigentlichen Rechnungen mit den Fortran-Programmen wurden am Rechenzentrum der Universität Erlangen - Nürnberg mit der Rechanlage CDC 3300 ausgeführt.

Die binären Parameter τ_{12} und v_{12} wurden aus den extrapolierten kritischen Punkten der binären Isothermen und mit Hilfe der von den Autoren angegebenen Diagramme [160] ermittelt. Zur Bestimmung der Konstanten Ω_a und Ω_b für Methylcyclohexan in der Redlich-Kwong-Gleichung wurden diese Konstanten als Funktion des azentrischen Faktors aufgetragen, soweit die Autoren diese Daten für verschieden Stoffe angegeben haben, und der Wert der Konstanten für Methylcyclohexan interpoliert. Die Henry-Konstanten, die für die unsymmetrische Normierung der Aktivitätskoeffizienten benötigt werden, wurden gesondert mit Hilfe des Programms HENRYS bestimmt. Ebenso wurden mittels des Programms FITING unter Verwendung aller experimentellen Ergebnisse der binären Systeme die Parameter $\alpha_{22(1)}$ und $\eta_{2(1)}$ ermittelt. Die Berechnung der Phasengleichgewichte erfolgte mit dem Programm BUBLP. Dies ist so angelegt, daß die Konzentrationen der flüssigen Phase und die Systemtemperatur vorgegeben und die Konzentrationen in der Gasphase und der Gleichgewichtsdruck errechnet werden.

4.2.3 Ergebnisse der Rechnung nach der Methode von Prausnitz und Chueh

Die Ergebnisse der Rechnung nach der Methode von Prausnitz und Chueh sind in den Tabellen 18 - 20 auszugsweise wiedergegeben. Ein großer Teil der experimentellen Werte dieser Arbeit liegt nach der Definition von Prausnitz und Chueh im kritischen Gebiet, nämlich im Bereich von $0.97 < T_R < 1.0$ [160]. In diesem Bereich sollen die Gleichgewichtsdaten abweichend vom übrigen Verfahren durch Interpolation zwischen dem errechneten kritischen Punkt und den Werten für $T_R = 0.97$

gefunden werden. Diese Interpolation wurde nicht durchgeführt.

Die errechneten Gleichgewichtskonzentrationen in der Gasphase stimmen für die binären Systeme relativ gut mit den experimentellen Werten überein. Für den berechneten Gleichgewichtsdruck trifft dies dagegen nur bei niedrigen Drucken zu. Bei höheren Drucken ergaben sich Abweichungen bis zum Faktor 2 und mehr. Für das ternäre System sind die Unterschiede für die Konzentrationen in der Gasphase größer als beim binären System. Die Abweichungen betragen etwa 3 - 5 % gegenüber durchschnittlich 2 % bei den binären Systemen. Die Unterschiede im Gleichgewichtsdruck im ternären System betragen etwa 10 %. Für einen beträchtlichen Teil der binären Werte sowie für den größten Teil der zur Prüfung der Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung eingegebenen ternären Werte konvergiert das Rechenverfahren nicht.

Tabelle 18 : Vergleich zwischen Experiment und Rechnung im System N_2 - n-Heptan

Experimentell			nach Wenzel und Peter			nach Prausnitz und Chueh						
P	X_{N_2}	Y_{N_2}	K_{C_7}	K_{N_2}	X_{N_2}	Y_{N_2}	K_{C_7}	K_{N_2}	P	Y_{N_2}	K_{C_7}	K_{N_2}
at			at			at			at			
103.0° C												
197.5	0.255	0.959	0.055	3.76	0.290	0.970	0.042	3.34	164.8	0.978	0.030	3.84
286.0	0.352	0.950	0.077	2.78	0.390	0.964	0.059	2.47	193.0	0.979	0.032	2.78
453.5	0.560	0.933	0.153	1.67	0.555	0.943	0.128	1.70	126.8	0.974	0.059	1.74
139.0° C												
150.0	0.228	0.935	0.084	4.10	0.253	0.942	0.078	3.72	117.8	0.946	0.070	4.15
275.5	0.421	0.917	0.144	2.18	0.421	0.933	0.116	2.22	96.2	0.940	0.104	2.23
335.0	0.533	0.908	0.197	1.70	0.492	0.924	0.150	1.88	56.7	0.871	0.205	1.63
180.0° C												
53.5	0.101	0.827	0.192	8.27	0.100	0.811	0.210	8.11	67.0	0.832	0.187	8.24
95.2	0.164	0.885	0.137	5.39	0.176	0.862	0.167	4.80	116.7	0.872	0.153	5.32
129.5	0.222	0.903	0.125	4.06	0.237	0.876	0.162	3.70	216.8	0.899	0.130	4.05
141.0	0.244	0.910	0.120	3.73	0.258	0.879	0.163	3.41	239.0	0.912	0.116	3.74
194.2	0.328	0.882	0.176	2.69	0.346	0.883	0.179	2.55	konvergiert nicht			
228.0	0.397	0.881	0.197	2.22	0.396	0.880	0.199	2.22	237.4	0.936	0.107	2.36
283.7	0.543	0.851	0.325	1.57	0.479	0.871	0.248	1.82	$T_R = 0.992$			
199.0° C												
44.9	0.075	0.735	0.287	9.80	0.089	0.690	0.340	7.75	52.7	0.716	0.307	9.54
98.6	0.188	0.820	0.222	4.37	0.213	0.800	0.254	3.76	konvergiert nicht			
167.3	0.347	0.838	0.248	2.37	0.360	0.820	0.281	2.28	$T_R = 0.974$			
171.0	0.396	0.836	0.271	2.11	0.371	0.820	0.286	2.21	0.984			
190.2	0.416	0.837	0.279	2.01	0.412	0.817	0.311	1.98	0.987			
222.0	0.578	0.790	0.498	1.37	0.482	0.805	0.376	1.67	0.997			
239.9	0.586	0.771	0.554	1.31	0.520	0.796	0.425	1.53	0.998			

Tabelle 18 : Fortsetzung

Experimentell					nach Wenzel und Peter					nach Prausnitz und Chueh				
P	X _{N₂}	Y _{N₂}	K _{C₇}	K _{N₂}	X _{N₂}	Y _{N₂}	K _{C₇}	K _{N₂}	P	Y _{N₂}	K _{C₇}	K _{N₂}		
at														
224.0° C														
48.9	0.087	0.598	0.440	6.85	0.102	0.561	0.489	5.50	81.8	0.606	0.431	6.97		
77.7	0.173	0.706	0.356	4.09	0.188	0.661	0.417	3.52		konvergiert nicht				
110.6	0.281	0.717	0.333	2.56	0.282	0.704	0.412	2.50		T _R = 0.986				
122.0	0.322	0.730	0.338	2.27	0.315	0.709	0.425	2.25						
144.4	0.403	0.721	0.468	1.79	0.380	0.711	0.466	1.87						
160.8	0.461	0.737	0.488	1.60	0.425	0.707	0.510	1.66						

Tabelle 19 :

Vergleich zwischen Experiment und Rechnung im System $N_2 - MCH$

Experimentell										nach Wenzel und Peter				nach Prausnitz			
P	x_{N_2}	y_{N_2}	K_{MCH}	K_{N_2}	x_{N_2}	y_{N_2}	K_{MCH}	K_{N_2}	P	y_{N_2}	K_{MCH}	K_{N_2}		y_{N_2}	K_{MCH}	K_{N_2}	
at																	
103.0° C																	
159.0	0.157	0.973	0.032	6.21	0.172	0.977	0.028	5.68	160.5	0.979	0.025	6.243					
301.6	0.271	0.968	0.044	3.57	0.293	0.972	0.040	3.32	272.8	0.978	0.030	3.61					
349.5	0.295	0.965	0.050	3.27	0.330	0.969	0.046	2.94	292.2	0.978	0.031	3.32					
501.5	0.424	0.951	0.085	2.24	0.426	0.959	0.071	2.25	451.9	0.976	0.042	2.30					
140.0° C																	
149.0	0.168	0.950	0.060	5.64	0.184	0.951	0.060	5.17	210.4	0.953	0.056	5.67					
334.5	0.341	0.936	0.097	2.74	0.369	0.944	0.089	2.56		konvergiert nicht							
337.0	0.353	0.939	0.095	2.66						konvergiert nicht							
503.0	0.541	0.917	0.180	1.695	0.507	0.925	0.152	1.82		konvergiert nicht							
180.0° C																	
86.2	0.102	0.882	0.132	8.62	0.110	0.876	0.139	7.96	82.4	0.876	0.138	8.59					
133.0	0.174	0.905	0.115	5.19	0.178	0.902	0.119	5.07	130.3	0.901	0.120	5.18					
143.9	0.178	0.911	0.109	5.11	0.191	0.904	0.119	4.73	132.7	0.902	0.120	5.07					
276.7	0.335	0.904	0.144	2.70	0.335	0.909	0.137	2.71	207.8	0.916	0.126	2.73					
378.7	0.433	0.866	0.236	2.00	0.431	0.905	0.167	2.10	143.5	0.906	0.166	2.09					

Tabelle 19 : Fortsetzung

Experimentell					nach Wenzel und Peter					nach Prausnitz				
P	X_{N_2}	Y_{N_2}	K_{MCH}	K_{N_2}	X_{N_2}	Y_{N_2}	K_{MCH}	K_{N_2}	P	Y_{N_2}	K_{MCH}	K_{N_2}		
at														
199.0° C														
68.3	0.082	0.835	0.180	10.17	0.097	0.803	0.218	8.28	66.0	0.799	0.219	9.75		
86.0	0.120	0.862	0.157	7.18	0.123	0.827	0.197	6.72	93.0	0.836	0.186	6.97		
141.4	0.184	0.866	0.165	4.70	0.207	0.862	0.174	4.16	141.9	0.865	0.166	4.70		
154.0	0.216	0.883	0.149	4.09	0.224	0.866	0.173	3.87	173.6	0.871	0.164	4.03		
216.0	0.285	0.874	0.177	3.07	0.308	0.872	0.185	2.83	281.6	0.895	0.147	3.14		
286.2	0.395	0.855	0.240	2.17	0.395	0.867	0.220	2.19	246.0	0.902	0.161	2.28		
326.5	0.483	0.843	0.304	1.74	0.443	0.861	0.249	1.94		$T_R = 0.989$				
224.0° C														
53.4	0.064	0.699	0.322	10.84	0.076	0.651	0.378	8.57	62.8	0.684	0.338	10.69		
103.6	0.146	0.791	0.245	5.41	0.165	0.767	0.279	4.65	241.4	0.795	0.240	5.44		
155.8	0.235	0.818	0.238	3.48	0.254	0.800	0.268	3.15		konvergiert nicht				
212.6	0.346	0.825	0.267	2.38	0.345	0.807	0.295	2.34		$T_R =$	0.981			
224.8	0.383	0.818	0.295	2.13	0.364	0.806	0.305	2.21			0.988			
249.9	0.488	0.796	0.398	1.63	0.405	0.803	0.331	1.98			0.996			
261.5	0.470	0.806	0.367	1.71	0.421	0.801	0.344	1.90			0.995			

 $T_R = 0.989$

0.684 0.338 10.69
 0.795 0.240 5.44
 konvergiert nicht
 $T_R = 0.981$
 0.988
 0.996
 0.995

Tabelle 20 : Vergleich zwischen Experiment und Berechnung für
das System Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff
bei 180° C

Experimentell		berechnet					
		nach Wenzel und Peter [247]				nach Prausnitz und Chueh [160]	
T (°C)	P (at)	X ₁	Y ₁	X ₁	Y ₁	P (at)	Y ₁
		X ₂	Y ₂	X ₂	Y ₂		Y ₂
		X ₃	Y ₃	X ₃	Y ₃		Y ₃
180.0	240	0.160	0.028	0.157	0.029	219.7	0.016
		0.469	0.090	0.460	0.084		0.058
		0.371	0.882	0.383	0.887		0.926
	240	0.329	0.054	0.320	0.052	241.7	0.036
		0.335	0.061	0.326	0.050		0.044
		0.336	0.885	0.354	0.898		0.920
	240	0.504	0.070	0.487	0.070	219.5	0.060
		0.189	0.029	0.184	0.027		0.028
		0.307	0.901	0.329	0.903		0.912
	280	0.138	0.031	0.141	0.030	T _R =	0.976
		0.408	0.100	0.419	0.089		
		0.454	0.869	0.440	0.881		
	280	0.296	0.062	0.295	0.053	167.5	0.039
		0.300	0.069	0.301	0.053		0.049
		0.404	0.869	0.404	0.894		0.912
	280	0.466	0.073	0.457	0.072	215.3	0.057
		0.171	0.031	0.170	0.027		0.026
		0.363	0.896	0.373	0.901		0.916
	335	0.230	0.066	0.262	0.055	T _R =	0.990
		0.231	0.072	0.265	0.060		
		0.539	0.862	0.473	0.885		
	335	0.391	0.086	0.412	0.072	T _R =	0.975
		0.140	0.033	0.154	0.029		
		0.469	0.881	0.434	0.899		

4.2.4 Diskussion der Rechenergebnisse nach der Methode von Prausnitz und Chueh

Die Methode von Prausnitz und Chueh zur Berechnung von Hochdruckphasengleichgewichten ist in erster Linie dazu gedacht, aus vermessenen binären Systemen solche mit mehreren Komponenten vorauszuberechnen.

Für die Systeme Methylcyclohexan - Stickstoff und n-Heptan - Stickstoff gelingt die Berechnung im Sinne einer Korrelation der Meßwerte nicht in befriedigender Weise über einen größeren Druckbereich. Ebensovwenig zufriedenstellend ist die Vorausberechnung des ternären Systems Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff.

Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zur Ermittlung der binären Parameter τ_{12} und v_{12} ist eine genaue Kenntnis der kritischen Punkte 1. Ordnung, sowie des kritischen Volumens der binären Systeme nötig. Für die behandelten Systeme sind diese Daten nicht genügend genau bekannt. Verschiedene Parameter können nur durch Interpolation (Ω_a, Ω_b) oder Extrapolation (k_{12}) oder durch sehr aufwendige "trial and error"-Verfahren gewonnen werden. Die Genauigkeit der ermittelten Parameter läßt zu wünschen übrig (vgl. dazu [1]). Zur Bestimmung der Parameter bei der Berechnung von Mehrkomponentensystemen ist zur Ermittlung der Henry-Konstanten die Kenntnis des binären Phasengleichgewichts bei sehr geringen Drucken nötig. Zur Festlegung der Parameter τ_{12} und η_{12} werden dagegen die Isothermen bis zum kritischen Punkt erforderlich.

Die an den verschiedensten Stellen innerhalb der Berechnungsmethode verwendeten empirischen Beziehungen sind vor allem für Kohlenwasserstoff-Systeme entwickelt und an diesen geprüft worden. Ihre Eignung für Stickstoff-Kohlenwasserstoffsysteme ist noch nicht überprüft worden, da über diese Systeme relativ wenig experimentelles Material vorliegt.

5. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Die an den Systemen Methylcyclohexan - Stickstoff, n-Heptan - Stickstoff und Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff erhaltenen Meßergebnisse zeigen, daß die Konzentration der Kohlenwasserstoffe in der Gasphase bei höheren Drucken erheblich höher ist als nach den Dampfdrucken zu erwarten wäre. Beim System Methylcyclohexan - Stickstoff ist bei einer Temperatur von 180°C die Konzentration von Methylcyclohexan in der Gasphase bei 280 at um den Faktor 5,1 höher als nach dem Dampfdruck zu erwarten, bei 199°C und 250 at ist die Konzentration um das 3,9-fache erhöht. Im System n-Heptan - Stickstoff ist bei 180°C und 280 at die Konzentration von n-Heptan in der Gasphase um den Faktor 5,8, bei 199°C und 205 at um den Faktor 3,7 höher als unter idealen Bedingungen zu erwarten wäre.

Diese Beobachtung, die auch an anderen Systemen in der Literatur beschrieben wird, läßt es interessant erscheinen zu untersuchen, ob Trennungen mit Phasenübergang mit Hilfe überkritischer dichter Gase bei Stoffen mit relativ niedrigem Dampfdruck möglich sind. Gegenüber dem völlig inerten Stickstoff zeigen möglicherweise andere Gase noch günstigeres Verhalten.

Stickstoff löst sich in der flüssigen Phase in n-Heptan wesentlich besser als in Methylcyclohexan. Andererseits ist in der Gasphase mehr n-Heptan als Methylcyclohexan enthalten. Im ternären System ist dagegen das Verhältnis n-Heptan zu Methylcyclohexan in der Gasphase bei gleicher Zusammensetzung

der flüssigen Phase gegenüber dem binären System n-Heptan - Methylcyclohexan nur leicht erhöht, obwohl die binären Systeme Methylcyclohexan - Stickstoff und n-Heptan - Stickstoff sehr unterschiedliches Verhalten, insbesondere bezüglich der kritischen Drucke zeigen.

Die Berechnung der Phasengleichgewichte mit Hilfe der Zustandsgleichung von Redlich und Kwong ergab eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung. Demnach ist es möglich, aufgrund der Rechnung ein Phasengleichgewicht mit Hilfe von relativ wenigen binären Meßdaten zu erfassen. So kann der experimentelle Aufwand erheblich reduziert werden. Wenige Einzelmessungen, etwa 2 bis 3, pro Isotherme im binären System ermöglichen die Festlegung des Wechselwirkungsparameters θ_{ij} . Aus diesem und den bekannten Daten der reinen Stoffe sind die Phasengleichgewichte der ternären Systeme berechenbar. Gezielte Einzelmessungen im Mehrkomponentensystem ermöglichen dann die experimentelle Bestätigung. Wünschenswert wäre allerdings eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung im kritischen Gebiet.

Die von Prausnitz und Chueh angegebene Methode zur Berechnung von Hochdruck-Phasengleichgewichten, die für Kohlenwasserstoffe gute Ergebnisse liefert [160], erfordert wesentlich mehr binäre Messungen als die oben beschriebene Methode, weil zur Bestimmung der vermehrten Zahl von Parametern entsprechend mehr binäre Messungen erforderlich sind. Es wird etwa das dreifache an Parametern nach der Methode von Prausnitz und Chueh als bei alleiniger Anwendung der Redlich-Kwong-Gleichung benötigt.

Die Anwendung der Methode nach Prausnitz und Chueh auf neue Stoffe, für die die Autoren die Konstanten und Parameter nicht angegeben haben ist mühevoll (siehe dazu auch Adler [1]). Das Verhalten der in dieser Arbeit untersuchten Systeme wird durch das Rechenverfahren von Prausnitz und Chueh nur unzureichend dargestellt.

6. Anhang

Tabelle 21: System n-Heptan (1) - Stickstoff (2): Einzelmessungen

Druck [at]	Temperatur [° C]	flüssige Phase		Gasphase	
		X ₁	X ₂	y ₁	y ₂
197.5	103.0	0.753	0.247	0.043	0.957
		0.732	0.268	0.041	0.959
		0.750	0.250	0.038	0.962
286.0	101.1	0.652	0.348	0.021	0.979
		0.644	0.356	0.059	0.941
		0.647	0.353	0.069	0.931
453.5	103.6	0.445	0.555	0.063	0.937
		0.440	0.560	0.070	0.930
		0.436	0.564	0.069	0.931
536.0	103.7			0.079	0.921
				0.075	0.925
				0.076	0.924
150.0	138.3	0.771	0.229	0.070	0.930
		0.774	0.226	0.061	0.939
		0.770	0.230	0.064	0.936
275.5	138.8	0.580	0.420	0.082	0.918
		0.588	0.412	0.082	0.918
		0.569	0.431	0.086	0.913
335.0	139.5	0.467	0.533	0.081	0.919
		0.466	0.534	0.103	0.897
53.5	180.3	0.891	0.109	0.165	0.835
		0.903	0.097	0.174	0.826
		0.904	0.096	0.180	0.820
95.2	179.4	0.836	0.164	0.115	0.885
129.5	180.8	0.778	0.222	0.097	0.903
141.0	181.0	0.755	0.245	0.093	0.907
		0.793	0.207	0.090	0.910
		0.758	0.242	0.081	0.919
		0.784	0.216	0.098	0.902
194.2	180.8	0.672	0.328	0.118	0.882
228.0	179.7	0.595	0.405	0.119	0.881
		0.610	0.390	0.118	0.882
283.7	179.0	0.457	0.543	0.156	0.844
		0.458	0.542	0.142	0.858
44.9	198.9	0.925	0.075	0.265	0.735
98.6	198.9	0.816	0.184	0.177	0.823
		0.808	0.192	0.183	0.817

Tabelle 21 : System n-Heptan (1) - Stickstoff (2) - Fortsetzung

Druck [at]	Temperatur °C	flüssige Phase		Gasphase	
		x_1	x_2	y_1	y_2
167.3	198.9	0.653	0.347	0.146 0.178	0.854 0.822
171.0	201.1	0.598 0.608 0.606	0.402 0.392 0.394	0.134 0.162 0.166	0.866 0.838 0.834
190.2	203.5	0.564	0.436	0.158	0.842
222.0	203.1	0.385 0.385	0.615 0.615	0.229 0.222	0.771 0.778
227.0	198.9	0.426 0.458	0.574 0.542	0.122 0.129	0.878 0.871
221.0	200.6			0.195 0.192	0.805 0.808
239.0	198.5	0.406 0.422	0.594 0.578	0.226 0.233	0.774 0.767
48.9	223.7	0.913	0.087	0.402	0.598
77.7	223.7	0.827	0.173	0.294	0.706
110.6	224.4	0.719	0.281	0.283	0.717
122.0	227.9	0.668	0.332	0.285	0.715
144.4	225.1	0.481	0.519	0.255	0.745
144.4	224.1	0.597	0.403	0.279	0.721
160.8	224.4	0.540 0.539	0.460 0.461	0.262 0.264	0.738 0.736
186.2	224.4	0.412	0.588	0.398	0.602

Tabelle 22 : System Methylcyclohexan (1) - Stickstoff (2):
Einzelmessungen

Druck [at]	Temperatur [°C]	flüssige Phase		Gasphase	
		X ₁	X ₂	y ₁	y ₂
159.0	103.6	0.841	0.159	0.021	0.979
		0.844	0.156	0.031	0.969
		0.845	0.155	0.028	0.972
301.6	104.7	0.729	0.271	0.032	0.968
349.5	103.4	0.706	0.294	0.033	0.967
		0.711	0.289	0.032	0.968
		0.697	0.303	0.041	0.959
501.5	103.6	0.580	0.420	0.044	0.956
		0.572	0.428	0.054	0.946
149.0	140.0	0.827	0.173	0.042	0.958
		0.835	0.165	0.056	0.944
		0.833	0.167	0.052	0.948
334.5	140.9	0.659	0.341	0.644	0.936
337.0	139.3	0.651	0.349	0.053	0.947
		0.644	0.356	0.061	0.939
		0.678	0.322	0.069	0.931
503.0	137.0	0.455	0.545	0.076	0.924
		0.463	0.537	0.082	0.918
		0.483	0.517	0.089	0.911
86.2	180.4	0.898	0.102	0.118	0.882
133.0	182.1	0.826	0.174	0.098	0.902
		0.825	0.175	0.104	0.896
		0.826	0.174	0.083	0.917
143.9	180.4	0.821	0.179	0.091	0.909
		0.823	0.177	0.088	0.912
276.7	181.8	0.660	0.340	0.091	0.909
		0.670	0.330	0.100	0.900
378.7	181.8	0.567	0.433	0.134	0.866
68.3	198.9	0.916	0.084	0.155	0.845
		0.920	0.080	0.175	0.825
86.0	197.5	0.881	0.119	0.138	0.862
		0.880	0.120		
		0.879	0.121		
141.4	198.9	0.819	0.181	0.130	0.870
		0.812	0.188	0.139	0.861

Tabelle 22 : System Methylcyclohexan (1) - Stickstoff (2) - Fortsetzung

Druck [at]	Temperatur [°C]	flüssige Phase		Gasphase	
		X ₁	X ₂	y ₁	y ₂
154.0	197.9	0.780	0.220	0.128	0.872
		0.792	0.208	0.119	0.881
		0.780	0.220	0.103	0.897
216.0	198.9	0.712	0.288	0.123	0.877
		0.718	0.282	0.129	0.871
286.2	198.9	0.603	0.397	0.142	0.858
		0.608	0.392	0.148	0.852
326.5	198.5	0.509	0.491	0.155	0.845
		0.524	0.476	0.159	0.841
53.4	223.7	0.935	0.065	0.293	0.707
		0.936	0.064	0.308	0.692
103.6	223.0	0.854	0.146	0.206	0.794
		0.854	0.146	0.212	0.788
155.8	222.6	0.770	0.230	0.182	0.818
		0.760	0.240	0.182	0.818
212.6	222.6	0.648	0.352	0.178	0.822
		0.659	0.341	0.172	0.828
224.8	225.9	0.613	0.387	0.180	0.820
		0.620	0.380	0.184	0.816
249.9	223.3	0.512	0.488	0.204	0.796
		0.530	0.470	0.189	0.811
261.5	225.9	0.530	0.470	0.199	0.801
		0.350	0.650	0.302	0.698
282.7	223.7	0.350	0.650	0.302	0.698
295.2	223.3	0.371	0.629	0.342	0.658

Tabelle 23 : System Methylcyclohexan (1) - n-Heptan (2) - Stick-
stoff (3):

Experimentelle Werte der Zusammensetzung der ko-
existierenden Phasen, Einzelmessungen

Druck [at]	flüssige Phase			Gasphase		
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
180.0° C						
239.4	0.159	0.466	0.375	0.027	0.088	0.885
	0.160	0.472	0.367	0.029	0.092	0.879
240.4	0.329	0.335	0.336	0.059	0.067	0.874
				0.049	0.055	0.896
237.9	0.505	0.190	0.305	0.065	0.028	0.907
	0.502	0.189	0.309	0.075	0.031	0.894
278.7	0.138	0.405	0.457	0.032	0.103	0.865
	0.138	0.411	0.451	0.030	0.098	0.872
280.2	0.295	0.298	0.407	0.067	0.076	0.857
	0.297	0.302	0.401	0.057	0.064	0.879
280.2	0.465	0.172	0.363	0.073	0.031	0.896
	0.466	0.170	0.364			
336.4	0.063	0.190	0.747	0.061	0.182	0.757
334.0	0.228	0.229	0.543	0.066	0.071	0.863
	0.233	0.233	0.534	0.066	0.072	0.862
335.9	0.392	0.140	0.468	0.085	0.033	0.882
	0.390	0.140	0.470	0.086	0.034	0.880
199.0° C						
170.8	0.176	0.515	0.309	0.042	0.135	0.823
	0.178	0.520	0.302	0.039	0.126	0.835
170.3	0.364	0.368	0.268	0.075	0.085	0.840
	0.355	0.358	0.287	0.071	0.081	0.848
172.0	0.550	0.197	0.253	0.093	0.037	0.870
	0.556	0.199	0.245	0.103	0.042	0.855
204.1	0.159	0.464	0.377	0.043	0.137	0.820
	0.160	0.469	0.371	0.041	0.131	0.828
203.1	0.334	0.330	0.336	0.075	0.084	0.841
	0.334	0.330	0.336	0.072	0.078	0.851
206.1	0.508	0.186	0.306	0.088	0.036	0.876
	0.519	0.192	0.289	0.102	0.041	0.857
251.4	0.112	0.330	0.558	0.044	0.141	0.815
				0.044	0.138	0.818
251.9	0.282	0.277	0.441	0.077	0.084	0.839
	0.282	0.277	0.441	0.077	0.083	0.840
252.4	0.452	0.167	0.381	0.102	0.041	0.857
	0.452	0.168	0.380	0.097	0.040	0.863

Tabelle 23 : Fortsetzung

Druck [at]	flüssige Phase			Gasphase		
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3
224.0° C						
132.0	0.183	0.536	0.281	0.059	0.187	0.754
	0.184	0.540	0.276	0.062	0.198	0.740
133.5	0.372	0.376	0.252	0.118	0.131	0.751
	0.379	0.382	0.239	0.109	0.122	0.769
132.5	0.574	0.204	0.222	0.165	0.065	0.770
	0.575	0.204	0.221	0.164	0.064	0.772
160.8	0.155	0.457	0.388	0.059	0.189	0.752
	0.157	0.462	0.381	0.063	0.203	0.734
161.1	0.337	0.339	0.324	0.105	0.116	0.779
	0.341	0.342	0.317	0.108	0.120	0.771
161.8	0.531	0.188	0.281	0.150	0.060	0.790
	0.531	0.188	0.281	0.140	0.056	0.804
203.1	0.111	0.330	0.559	0.108	0.323	0.569
202.6	0.251	0.257	0.492	0.122	0.131	0.747
	0.259	0.265	0.476	0.120	0.129	0.751
200.1	0.449	0.161	0.390	0.134	0.053	0.813
	0.456	0.164	0.380	0.156	0.060	0.784

Tabelle 24: Eingabedaten zur Berechnung der experimentell ermittelten binären Isothermen mit Hilfe der Redlich-Kwong-Gleichung

Bedeutung der Abkürzungen:

P1R [at], V1R [dm³/mol], T1R [°K], P2R [at], V2R [dm³/mol], T2R [°K] - PVT-Daten der Überkritischen Komponente, 1 bei niedrigem Druck, 2 bei hohem Druck. PL2 [at], VL2 [dm³/mol], TL2 [°K], PG2 [at], VG2 [dm³/mol], TG2 [°K] - PVT-Daten der unterkritischen Komponente, L - bezogen auf die flüssige Phase, G - bezogen auf die Gasphase. P02 [at] - Dampfdruck der unterkritischen Komponente bei Isothermentemperatur T [°K]. X1R [-] und PRR [at] - Anpassungspunkt auf der Siedelinie mit X1R als Konzentration der Überkritischen Komponente in der flüssigen Phase und PRR als Gleichgewichtsdruck.

T	P1R	V1R	T1R	P2R	V2R	T2R
°K	at	dm ³ /mol	°K	at	dm ³ /mol	°K
n-Heptan - Stickstoff						
305.3	1.0332	24.613	300.0	723.3	0.0568	300.0
352.5	1.0332	29.546	360.0	723.3	0.0650	360.0
376.2	1.0332	31.190	380.0	619.9	0.0742	380.0
399.8	1.0332	32.833	400.0	516.6	0.0871	400.0
412.2	1.0332	32.831	400.0	413.3	0.1020	400.0
453.2	1.0332	36.938	450.0	310.0	0.1433	450.0
472.2	1.0332	38.991	475.0	258.3	0.1763	475.0
497.2	1.0332	41.044	500.0	165.3	0.2763	500.0
Methylcyclohexan-Stickstoff						
376.2	1.0332	31.188	380.0	619.9	0.0742	380.0
413.2	1.0332	32.831	400.0	413.3	0.1020	400.0
453.2	1.0332	36.938	450.0	310.0	0.1433	450.0
472.2	1.0332	38.991	475.0	258.3	0.1763	475.0
497.2	1.0332	41.044	500.0	206.6	0.2258	500.0

T	PL2	VL2	TL2	PG2	VG2	TG2
°K	at	dm ³ /mol	°K	at	dm ³ /mol	°K

n-Heptan-Stickstoff

305.3	0.1273	0.1503	313.2	0.1273	206.04	313.2
352.5	0.5756	0.1588	353.2	0.5756	50.26	353.2
376.2	1.0841	0.1636	373.2	1.0841	27.67	373.2
399.8	1.8603	0.1691	393.2	1.8603	16.63	393.2
412.2	2.9983	0.1754	413.2	2.9983	10.57	413.2
453.2	6.8641	0.1915	453.2	6.8641	4.7176	453.2
472.2	9.8545	0.2023	473.2	9.8545	3.2710	473.2
497.2	16.0620	0.2270	503.2	16.0621	1.9660	503.2

Methylcyclohexan-Stickstoff

376.2	1.0986	0.1411	376.4	1.0986	27.579	376.4
413.2	2.7065	0.1487	413.1	2.7065	11.6465	413.1
453.2	6.0999	0.1593	452.9	6.0999	5.2898	452.9
472.2	8.5226	0.1655	471.6	8.5226	3.7820	471.6
497.2	13.215	0.1769	498.6	13.215	2.3813	498.6

T	PO2	X1R	PRR
°K	at	-	at

n-Heptan-Stickstoff

305.3	0.0902	0.2440	234.0
352.5	0.5623	0.547	564.2
376.2	1.1890	0.460	352.0
399.8	2.1891	0.387	283.1
412.2	2.9310	0.3538	223.2
453.2	6.850	0.2937	162.5
472.2	9.685	0.326	150.0
497.2	14.636	0.250	100.0

Methylcyclohexan-Stickstoff

376.2	1.0930	0.3646	404.6
413.2	2.7060	0.4220	397.0
453.2	6.1340	0.2544	200.9
472.2	8.6110	0.3518	251.0
497.2	12.933	0.3250	200.0

Tabelle 25: Eingabewerte zur Berechnung des ternären Systems
Methylcyclohexan (1) - n-Heptan (2) - Stickstoff (3)
mit Hilfe der Redlich-Kwong-Gleichung

Bedeutung der Abkürzungen:

a_i, b_i - Konstanten der Redlich-Kwong-Gleichung für die Komponente i ; θ_{ij} - Wechselwirkungsparameter für das binäre System i - j .

Temperatur [$^{\circ}$ K]	453.2	472.2	497.2
a_1	675.0	667.0	654.5
a_2	735.6	722.5	707.6
a_3	11.9	11.5	10.4
b_1	0.1081	0.1075	0.1063
b_2	0.1249	0.1241	0.1236
b_3	0.0287	0.0287	0.0282
θ_{12}	0.0000	0.0000	0.0000
θ_{13}	0.0940	0.0412	-0.0086
θ_{23}	0.0543	-0.0616	-0.1674

Tabelle 26: Eingabedaten zur Berechnung der Systeme n-Heptan - Stickstoff, Methylcyclohexan - Stickstoff und Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff nach der Methode von Prausnitz und Chueh

Daten der reinen Stoffe:

			Methyl- cyclo- hexan	n-Heptan	Stick- stoff
Kritischer Druck	P_{kr}	psia	504.1	397.0	492.0
Kritisches Volumen	V_{kr}	ft ³ / lbmole	5.52	6.82	1.44
Kritische Temperatur	T_{kr}	°R	1030.1	972.3	227.1
azentrischer Faktor	ω	-	0.235	0.349	0.040
Parameter zur Ermittlung der Verdünnungs-Konstante	$\eta^{+1/2}$	-	0.0	0.06	0.6
Konstanten der Redlich-Kwong-Gleichung für die Gasphase(v)- für die flüssige Phase (L)	Ω_a^v	-	0.4483	0.4680	0.4290
	Ω_b^v	-	0.0913	0.0952	0.0870
	Ω_a^L	-	0.4021	0.3900	0.4540
	Ω_b^L	-	0.0772	0.0740	0.0875
Molekulargewicht			98.18	100.19	28.016
Koeffizienten der reduzierten Standardfugazität	C_0		-0.71855	-2.62416	0.77497
	C_1		6.10202	11.58677	1.89782
	C_2		-7.29580	-12.89024	-3.90649
	C_3		1.35988	3.78355	0.68100
$\ln \frac{f(P_o)}{P_{kr}} = C_0 + \frac{C_1}{T_R} + \frac{C_2}{T_R^2} + \frac{C_3}{T_R^3} + \frac{C_4}{T_R^4}$					
			C_4		
				-0.43443	0.0

Daten der binären Systeme:

		Methyl- cyclo- hexan - -n-Heptan	Methyl- cyclo- hexan - -Stickstoff	n-Heptan- -Stick- stoff
Binäre Wechsel- wirkungskonstan- ten (Bedeutung s. Kap. 4.2 oder [160])	$T_{12}^+ [^{\circ}\text{R}]$	1030.1	1030.1	960.0
	K_{12}^V	0.0	0.20	0.26
	K_{12}^L	0.0	0.20	0.26
	$\frac{2\tau_{12}}{T_{kr1}+T_{kr2}}$	0.005	0.6832	0.7177
	$\frac{2v_{12}}{V_{kr1}+V_{kr2}}$	-0.16	-1.3	-1.133
$1/2$				
$\alpha_{22}(1) = D_0 + D_1 \cdot$	D_0	-4.91476	206.551	-33.7796
$\cdot \theta + D_2 \theta^2 + D_3 \theta^3 +$	D_1	2.33201	-81.2927	10.2089
$+ D_4 \theta^4 + D_5 \theta^5$	D_2	-0.34727	10.6884	-0.81974
	D_3	0.016518	-0.46582	0.012638
	D_4	0.0	0.0	0.0
	D_5	0.0	0.0	0.0
Henry-Konstante:	E_0	13.8291	92.27304	-27.6135
$\ln H_{2(1)}^{(P0)} = E_0 + E_1 \beta +$	E_1	-12.9984	-204.694	74.1898
$+ E_2 \beta^2 + E_3 \beta^3 + E_4 \beta^4 +$	E_2	7.06241	165.044	-50.1377
$+ E_5 \beta^5$				
mit $\beta = 1000/T$	E_3	-2.26519	-43.7323	11.3406
	E_4	0.0	0.0	0.0
	E_5	0.0	0.0	0.0

PC1 VC1 TC1 PC2 VC2 TC2 = 34.5000 0.0000 126.2300 26.8000 0.0000 540.1500
 PIR.V13.T1R.P23.V2R.T2R = 1.0332 38.9910 475.0000 250.3000 0.11763 475.0000
 PL2.VL2.TL2.PG2.VG2.TG2 = 8.8226 0.1655 471.6000 8.5226 3.7620 471.6000
 T.P02.X14.PR3 = 672.2000 8.6110 0.3516 251.0000
 DVIR DV2R DVG2 DVL2 A11 A22 B2 -0.01770 -3.16702 3.00906 53.63495 15.94619 0.02669 721.96537 0.13746
 VIRIALKOEFF(T12) = 0.00875 VIRIALKOEFF(TG2) = -0.70300

ANPASSUNG DER FLUESS-PHASE

MAX IN FMIN ZU KLEIN

DVIR DV2R DVG2 DVL2 A11 A22 B2 -0.00000 0.00000 3.93406 0.00000 11.50929 0.02874 566.98317 0.10745

VIRIALKOEFF(T1R) = 0.01565 VIRIALKOEFF(TG2) = -0.66955

TETA.X1G.F1.F2.A12 = 0.0411 0.8711 -0.0000 -0.0000 84.0171
 -KONZENTRATIONEN

0.06200 0.03500 68.300000

0.12000 0.06200 86.000000

0.18400 0.09600 141.400000

0.21600 0.08300 154.000000

0.35180 0.07110 251.000000

0.28500 0.07400 216.000000

0.39500 0.05500 286.200000

0.48300 0.04300 326.500000

0.00000 0.00000 350.000000

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8707 256.3846 0.1300 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8703 261.7692 0.1297 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8698 267.1516 0.1287 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8693 272.5385 0.1277 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8687 277.9231 0.1267 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8681 283.3077 0.1257 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8674 288.6923 0.1247 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8667 294.0769 0.1237 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8660 299.4615 0.1227 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8652 304.8462 0.1217 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8643 310.2302 0.1207 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8633 315.6158 0.1197 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8625 321.0000 0.1187 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8615 326.3846 0.1177 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8605 331.7692 0.1167 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8594 337.1538 0.1157 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8583 342.5385 0.1147 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8571 347.9231 0.1137 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8559 353.3077 0.1127 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8546 358.6923 0.1117 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8533 364.0769 0.1107 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8519 369.4615 0.1097 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8505 374.8462 0.1087 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8490 380.2302 0.1077 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8475 385.6158 0.1067 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8458 391.0000 0.1057 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8442 396.3846 0.1047 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8424 401.7692 0.1037 0.1593

X Y P V15 V25 F1 F2 = 0.8406 407.1538 0.1027 0.1593

Abb. 42: Stickstoff - Methyl-
 cyclohexan, 199° C
 Computerausdruck

497.2000 50.0000 250.0000 30.0000
497.2000 10.1500 777.5000 636.5370

P = 130.0000				0.0282	0.1236	0.1863	-0.1674	-0.0066	0.0000
X Y F V =	0.2122	0.0073	0.7805	0.7807	0.0033	0.2091	-0.0000	0.0000	0.1585
X Y F V =	0.2133	0.0152	0.7716	0.7819	0.0057	0.2074	-0.0000	0.0000	0.1559
X Y F V =	0.2145	0.0238	0.7617	0.7821	0.0074	0.2057	-0.0000	0.0000	0.1533
X Y F V =	0.2158	0.0332	0.7509	0.7821	0.0093	0.2039	-0.0000	0.0000	0.1507
X Y F V =	0.2173	0.0435	0.7392	0.7819	0.0113	0.2021	-0.0000	0.0000	0.1481
X Y F V =	0.2189	0.0547	0.7263	0.7808	0.0136	0.2003	-0.0000	0.0000	0.1455
X Y F V =	0.2208	0.0672	0.7121	0.7827	0.0212	0.1961	-0.0000	0.0000	0.1430
X Y F V =	0.2228	0.0810	0.6962	0.7833	0.0257	0.1930	-0.0000	0.0000	0.1404
X Y F V =	0.2251	0.0955	0.6784	0.7798	0.0307	0.1895	-0.0000	0.0000	0.1382
X Y F V =	0.2277	0.1139	0.6584	0.7780	0.0365	0.1855	-0.0000	0.0000	0.1362
X Y F V =	0.2307	0.1336	0.6357	0.7760	0.0431	0.1809	-0.0000	0.0000	0.1349
X Y F V =	0.2342	0.1562	0.6096	0.7737	0.0509	0.1758	-0.0000	0.0000	0.1339
X Y F V =	0.2384	0.1823	0.5794	0.7709	0.0600	0.1691	-0.0000	0.0000	0.1330
X Y F V =	0.2433	0.2129	0.5438	0.7677	0.0710	0.1613	-0.0000	0.0000	0.1327
X Y F V =	0.2494	0.2494	0.5012	0.7637	0.0845	0.1518	-0.0000	0.0000	0.1326
X Y F V =	0.2570	0.2938	0.4692	0.7588	0.1016	0.1406	-0.0000	0.0000	0.1326
X Y F V =	0.2671	0.3492	0.3837	0.7525	0.1242	0.1294	-0.0000	0.0000	0.1326
X Y F V =	0.2810	0.4214	0.2976	0.7437	0.1589	0.1084	-0.0000	0.0000	0.1326
X Y F V =	0.3055	0.5224	0.1751	0.7304	0.2060	0.0637	-0.0000	0.0000	0.1326

P = 160.0000				0.0028	0.1962	0.0000	0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.2623	0.0030	0.7286	0.8010	0.0028	0.1962	0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.2632	0.0109	0.7169	0.7999	0.0059	0.1942	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.2662	0.0236	0.7042	0.7987	0.0093	0.1921	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.2685	0.0413	0.6902	0.7973	0.0130	0.1897	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.2710	0.0542	0.6748	0.7958	0.0172	0.1870	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.2739	0.0689	0.6577	0.7941	0.0219	0.1840	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.2772	0.0844	0.6364	0.7922	0.0272	0.1806	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.2807	0.1021	0.6172	0.7901	0.0333	0.1764	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.2849	0.1221	0.5930	0.7876	0.0402	0.1722	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.2898	0.1449	0.5654	0.7848	0.0484	0.1669	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.2953	0.1711	0.5334	0.7814	0.0580	0.1606	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.3025	0.2016	0.4959	0.7774	0.0697	0.1529	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.3110	0.2379	0.4511	0.7724	0.0833	0.1433	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.3220	0.2818	0.3962	0.7660	0.1031	0.1308	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.3368	0.3368	0.3263	0.7575	0.1289	0.1136	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.3550	0.4183	0.2366	0.7445	0.1604	0.0871	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.4054	0.5301	0.0865	0.7166	0.2291	0.0291	-0.0000	0.0000	0.1509
X Y F V =	0.5973	0.0667	0.7134	0.7134	0.0030	0.0030	-0.0000	0.0000	0.1509

Abb. 44: Methylcyclohexan - n-Heptan - Stickstoff, 224° C, 130, 160 at: Computerausdruck

7. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) S. B. Adler, AICHE J. 15 (1969) 319-20
- 2) W. W. Akers, D. M. Kehn, C. H. Kilgore, IEC 46 (1954) 12, 2536-39
- 3) W. W. Akers, L. L. Attwell, J. A. Robinson, IEC 46 (1954) 12, 2539-40
- 4) E. H. Amick, W. B. Johnson, B. F. Dodge, CEP, Symp. Ser. 48 (1952) 3, 65-72
- 5) R. G. Anthony, J. J. McKetta, J. chem. Engng. Data 12 (1967) 17-20
- 6) R. G. Anthony, J. J. McKetta, J. chem. Engng. Data 12 (1967) 21-28
- 7) J. H. Arnold, CEP, Symp. Ser. 48 (1952) 3, 82-91
- 8) H. J. Aroyan, D. L. Katz, IEC 43 (1951) 185
- 9) K. Asano, T. Nakahara, R. Kobayashi, J. chem. Engng. Data 16 (1971) 16 - 18
- 10) A. Azarnoosh, J. J. McKetta, J. chem. Engng. Data 8 (1963) 4, 494 - 513
- 11) J. R. Balder, J. M. Prausnitz, IEC Fundamentals 5 (1966) 4, 449-55
- 12) J. M. Beaudoin, J. P. Kohn, J. chem. Engng. Data 12 (1967) 189-91
- 13) E. Behar, L. Assilineau, H. Renon, Chem. Engng. Sci. 25 (1970) 77
- 14) M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin, Chem. Eng. Progr. 47 (1951) 419, 449
- 15) M. Benedict, E. Solomon, L. C. Rubin, IEC 37 (1945) 1, 55-59
- 16) A. L. Benham, D. L. Katz, AICHE J. 3 (1957) 1, 33 - 36
- 17) J. A. Bierlein, W. B. Kay, IEC 45 (1953) 618
- 18) G. W. Billman, B. H. Sage, W. N. Lacey, Am. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publs., 2232
- 19) A. L. Blancett, K. R. Hall, F. B. Canfield, Physica 47 (1970) 75-91
- 20) P. E. Bolschakov, E. S. Lebedeva, Z. Fiz. Khim. 14 (1940) 261

- 21) P. E. Bolschakov, L. R. Lipschiz, Tr. GIAP (State Institute for the Nitrogen Industry) Bd. II, 3, 18 (1954)
- 22) E. H. Boomer, C. A. Johnson, A. G. A. Piercey, Can. J. Res. 16 (1938) Sec. B., 319 - 27
- 23) E. H. Boomer, C. A. Johnson, Can. J. Res. 16 B (1938) 9, 328
- 24) E. H. Boomer, C. A. Johnson, A. G. Piercey, Can. J. Res. 16 B (1938) 11, 396
- 25) H. S. Booth, R. M. Bidwell, Chem. reviews 44 (1949) 477-513
- 26) A. J. Brainard, G. B. Williams, AIChE J. 13 (1967) 60-69
- 27) J. Brewer, N. Rodewald, F. Kurata, AIChE J. 7 (1961) 13-16
- 28) R. J. Burch, J. chem. Engng. Data 9 (1964) 19
- 29) R. T. Carter, B. H. Sage, W. N. Lacey, Trans. A. J. M. E. 142 (1941) 170-78
- 30) F. Caubet, C. R. Séances Acad. Sci. Paris, 130 (1900) 167
- 31) F. Caubet, Z. phys. Chem. 40 (1902) 257
- 32) H. L. Chang, L. J. Hurt, R. Kobayashi, AIChE J. 12 (1966) 1212
- 33) H. L. Chang, R. Kobayashi, J. chem. Engng. Data 12 (1967) 517-520
- 34) H. L. Chang, R. Kobayashi, J. chem. Engng. Data 12 (1967) 520-523
- 35) S. D. Chang, B. C.-Y. Lu, CEP, Symp. Ser. 81, Vol. 63 (1967) 17-27
- 36) K. C. Chao, J. D. Seader, AIChE J. 7 (1961) 4, 598-605
- 37) D. C. Chappellear, J. C. Elgin, J. chem. Engng. Data 6 (1961) 415-420
- 38) A. van Cleef et al., Brennstoff-Chemie 41 (1960) 55
- 39) A. E. Cohen, H. G. Hipkin, C. R. Koppany, CEP, Symp. Ser. 81, Vol. 63 (1967) 10-17
- 40) E. W. Comings, High Pressure Technology, New York, 1956
- 41) D. Cook, Proc. Roy. Soc. London A 209 (1951) 28
- 42) H. M. Cota, G. Thodos, J. chem. Engng. Data 7 (1962) 1, 62-65
- 43) J. E. Cottie, US-Patent 3119 771, 28. Jan. 1964
- 44) J. L. McCurdy, D. L. Katz, IEC 36 (1944) 674

- 45) J. L. McCurdy, D. L. Katz, Oil and Gas 43 (1945) 44, 102
- 46) S. P. Dastur, G. Thodos, Can. J. Chem. Engng. 43 (1965) 73 - 75
- 47) S. P. Dastur, G. Thodos, Brit. Chem. Engng. 11 (1966) 3, 198-201
- 48) M. R. Dean, W. S. Walls, IEC 39 (1947) 8, 1049
- 49) M. R. Dean, J. W. Tooke, IEC 38 (1946) 4, 389 - 393
- 50) G. A. M. Diepen, F. E. C. Scheffer, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 4085
- 51) G. A. M. Diepen, F. E. C. Scheffer, J. Phys. Chem. 57 (1953) 575
- 52) H. G. Donnelly, D. L. Katz, IEC 46 (1954) 511
- 53) Dymond, Smith, Virial Coefficients of Gases, Oxford University Press 1969
- 54) H.-F. Eicke, Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1963
- 55) J. Eisenbeiss: "A basic study of the solubility of solids in gases at high pressure", Southwest Research Institute Contract No. DA 18-108-AMC-244(A), 1964
- 56) O. Ekiner, G. Thodos, Can.-J. Chem. Engng. 43 (1965) 205-208
- 57) O. Ekiner, G. Thodos, J. chem. Engng. Data 11 (1966) 154-155
- 58) M. Elbishlawi, J. R. Spencer, Ind. Engng. Chem. 43 (1951) 8, 1811-1815
- 59) J. C. Elgin, J. J. Weinstock, J. Chem. Engng. Data 4 (1959) 1, 3 - 12
- 60) S. R. M. Ellis, R. L. Valteris, G. J. Harris, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 88, 64 (1968) 16
- 61) S. R. M. Ellis, Brit. Chem. Engng. 16 (1971) 358-361
- 62) D. O. Etler, W. B. Kay, J. chem. Engng. Data 6 (1961) 409
- 63) R. N. Fleck, Ph. D. Thesis, Univ. of California, Berkeley, 1967
- 64) J. C. Forman, G. Thodos, AIChE J. 8 (1962) 209-213
- 65) A. Fredenslund, Ph. D. Thesis, Univ. of Wisconsin, 1968
- 66) J. W. Glanville, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 42 (1950) 508

- 67) D. N. Glew, US-Patent 3058 832, 16. Okt. 1962
- 68) G. Glockler, D. L. Fuller, Ch. P. Roe, J. chem. Phys. 1 (1933) 714
- 69) G. H. Goff, P. S. Farrington, B. H. Sage, IEC 42 (1950) 735
- 70) M. H. Gonzalez, A. L. Lee, J. chem. Engng. Data 13 (1968)
- 71) J. Griswold, IEC 35 (1943) 2, 247-251
- 72) G. Guerreri, Brit. Chem. Engng. 15 (1970) 7, 927-931; 8, 1049
- 73) M. Guter, D. M. Newitt, M. Ruhemann, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 176 (1940) 140
- 74) L. Haar, J. M. H. L. Sengers, J. of chem. Phys. 52 (1970) 10, 5069-5079
- 75) R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag Berlin, 1956
- 76) G. J. Harris, Ph. D. Thesis, Birmingham University, 1964
- 77) C. K. Heck, M. J. Hiza, AIChE J. 13 (1967) 593 - 599
- 78) J. C. Herlihy, G. Thodos, J. Chem. Engng. Data 7 (1962) 3, 348-351
- 79) H. Hipkin, AIChE J. 12 (1966) 484
- 80) L. D. van Horn, R. Kobayashi, J. chem. Engng. Data 12 (1967) 294 - 303
- 81) L. D. van Horn, R. Kobayashi, AIChE J. 14 (1968) 92 - 100
- 82) Chu Hsi, B. C.-Y. Lu, Can. J. Chem. Engng. 49 (1971) 134-139
- 83) A. C. Jenkins, F. S. Di Paolo, C. M. Birdsall, J. chem. Phys. 23, 11 (1955) 2049
- 84) J. Joffe, G. M. Schroeder, D. Zudkevitch, AIChE J. 16 (1970) 3, 496
- 85) J. Joffe, G. M. Schroeder, D. Zudkevitch, AIChE J. 16 (1970), 496-498
- 86) A. E. Jones, W. B. Kay, AIChE J. 13 (1967) 717
- 87) W. L. Jorden, W. B. Kay, CEP Symp. Ser. 59 (1963) 44, 46
- 88) G. N. Juschkewitch, T. P. Zhuze, Khimia i Teknologija Topliv i Masel 3 (1958) 7, 45-53

- 89) M. A. Kapelyushnikov, T. P. Zhuze, USSR Patent No. 113 325, 20. Aug. 1958
- 90) D. L. Katz, K. H. Hachmuth, IEC 29 (1937) 9, 1072 - 1077
- 91) W. B. Kay, IEC 30 (1938) 4, 459 - 465
- 92) W. B. Kay, IEC 32 (1940) 3, 353 - 357
- 93) W. B. Kay, IEC 33 (1941) 5, 590 - 594
- 94) W. B. Kay, IEC 40 (1948) 1459 - 1464
- 95) W. B. Kay, H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 43 (1951) 2112
- 96) W. B. Kay, G. M. Rambesch, IEC 45 (1953) 221
- 97) W. B. Kay, D. B. Brice, IEC 45 (1953) 615
- 98) W. B. Kay, T. D. Nevens, CEP, Symp. Ser. 48 (1952) 3, 108 - 114
- 99) W. B. Kay, R. E. Albert, IEC 48 (1956) 422 - 426
- 100) W. B. Kay, Journal of Phys. Chem. 68 (1964) 827
- 101) W. B. Kay, J. Chem. Engng. Data 15 (1970) 46 - 52
- 102) W. H. Keesom, Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden No. 88 (1903) 57
- 103) J. J. McKetta, D. L. Katz, IEC 40 (1948) 5, 853 - 863
- 104) Y. J. Kim, J. A. Catraguo, D. S. McCaffrey, J. P. Kohn, J. chem. Engng. Data 12 (1967) 289 - 291
- 105) V. B. Kogan, V. M. Fridman, V. V. Kafarov: Gleichgewichte zwischen Flüssigkeit und Dampf (russ.), Moskau, Leningrad 1966
- 106) V. B. Kogan, Heterogene Gleichgewichte (russ.), Leningrad 1968
- 107) J. P. Kohn, F. Kurata, AICHE J. 4 (1958) 211 - 217
- 108) J. P. Kohn, AICHE J. 7 (1961) 514 - 518
- 109) J. P. Kohn, W. F. Bradisch, J. Chem. Engng. Data 9 (1964) 1, 5, 3
- 110) J. P. Kohn, J. H. S. Haggin, J. Chem. Engng. Data 12 (1967) 313
- 111) K. T. Koonce, H. A. Deans, R. Kobayashi, AICHE J. 11 (1965) 2, 259 - 68
- 112) J. Krichevsky, P. Bolshakov, Acta physicochim. URSS 14 (1941) 3, 353

- 113) J. R. Krichevsky, D. Tsiklis, Acta physicochim. URSS 18 (1943) 4, 264
- 114) J. R. Krichevsky, "Phasengleichgewichte in Lösungen bei hohen Drucken" (russ.), Moskau, Leningrad 1952, S. 98 - 100, 106 - 111
- 115) J. R. Krichevsky, G. A. Sorina, Zh. Fiz. Khim. 32 (1958) 2080 - 2086
- 116) J. R. Krichevsky, G. A. Sorina, Zh. Fiz. Khim. 34 (1960) 7, 679 - 681
- 117) J. R. Krichevsky, N. E. Chasanova, L. S. Lesnevskaja, L. J. Sandalova, Chim. Prom. 3 (1962) 169
- 118) J. P. Kuenen, Z. phys. Chem. 24 (1897) 667
- 119) J. P. Kuenen, Z. phys. Chem. 37 (1901) 485
- 120) J. P. Kuenen, Phil. Mag. 40 (1897) 667
- 121) J. P. Kuenen, Phil. Mag. 44 (1897) 174
- 122) J. P. Kuenen, T. Verschoylen, A. Th. van Urk, Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden No. 161 (1923)
- 123) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Aufl., II. Band, 2. Teil, Bandteil a, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1960
- 124) E. C. Lebedeva, S. M. Choodeeva, Zh. Fiz. Khim. 35, 11 (1961) 2602
- 125) W. R. Lehigh, Ph. D. Thesis, Univ. of Texas, 1965
- 126) W. R. Lehigh, J. J. McKetta, J. chem. Engng. Data 11 (1966) 180 - 182
- 127) T. W. Leland jr., P. S. Chapplelear, B. W. Gamson, AIChE J. 8 (1962) 482
- 128) G. N. Lewis, M. Randall, Thermodynamics, New York, N. Y., Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1923
- 129) A. I. Lichter, N. P. Tichonowitch, Zh. techn. Fiz. 10 (1940) 14, 1201
- 130) A. E. Lindroos, B. F. Dodge, Chem. Engng. Progr. Symp. Ser. 48 (1952) 10 - 17
- 131) E. W. Lyckman, C. A. Eckert, J. M. Prausnitz, Chem. Eng. Sci. 20 (1965) 703
- 132) E. W. Lyckman, C. A. Eckert, J. M. Prausnitz, Chem. Eng. Sci. 20 (1965) 685
- 133) A. Maimoni, AIChE J. 7 (1961) 371 - 375

- 134) V. Ya. Maslennikova, N. P. Goryunova, D. S. Tsiklis, Russ. J. of Phys. Chem. 41 (1969) 3, 383 - 384
- 135) V. S. Mehra, G. Thodos, J. Chem. Engng. Data 7 (1962) 4, 497 - 498
- 136) V. S. Mehra, G. Thodos, J. Chem. Engng. Data 8 (1963) 1, 1 - 8
- 137) V. S. Mehra, G. Thodos, J. Chem. Engng. Data 10 (1965) 211 - 215
- 138) V. S. Mehra, G. Thodos, J. Chem. Engng. Data 13 (1968) 155 - 160
- 139) A. Michels, W. de Graaff, van der Somme, J. Appl. Sci. Res. A 4, 2 (1953) 105
- 140) A. Michels, E. Dumoulin, J. J. Th. van Dijk, Physica 27 (1961) 886 - 892
- 141) P. Miller, B. F. Dodge, Ind. Engng. Chem. 32 (1940) 3, 434 - 438
- 142) V. S. Mislavskaja, S. M. Chodeeva, Zh. Fiz. Khim. 43 (1969) 1013 - 1014
- 143) N. K. Muirbrook, J. M. Prausnitz, AIChE J. 11 (1965) 1093
- 144) J. C. Mullins, W. T. Ziegler, Adv. in Cryogenic Engng. 10 (1964) 171 - 181
- 145) G. W. Nederbragt, IEC 30 (1938) 5, 587 - 588
- 146) E. E. Nelson, W. S. Bonnell, IEC 35 (1943) 204
- 147) W. B. Nichols, H. H. Reamer, B. H. Sage, AIChE J. 3 (1957) 262
- 148) C. N. Nysewander, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 32 (1940) 118
- 149) R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 34 (1942) 1008
- 150) R. H. Olds, H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 41 (1949)
- 151) J. H. Ottenweller, C. Holloway jun., W. Weinreich, IEC 35 (1943) 207
- 152) A. Paratella, G. Sagramora, La Ricerca Sci. 29 (1959) 2605 - 2613
- 153) S. Peter, K. Reinhartz, Z. phys. Chem. N. F. 24 (1960) 103 - 118
- 154) S. Peter, H. F. Eicke, Ber. Bunsengesellschaft 74 (1970) 3, 190 - 194
- 155) S. Peter, H. Wenzel, CIT 43 (1971) 623 - 625

- 156) F. H. Poettmann, D. L. Katz, IEC 37 (1945) 847 - 853
- 157) R. S. Poston, J. J. McKetta, J. chem. Engng. Data 11 (1966) 362 - 363
- 158) R. S. Poston, J. J. McKetta, J. chem. Engng. Data 11 (1966) 364 - 365
- 159) J. M. Prausnitz, Chem. Eng. Sci. 18 (1963) 613
- 160) J. M. Prausnitz, P. L. Chueh, Computer Calculations for High Pressure Vapor-Liquid Equilibria, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1968
- 161) J. M. Prausnitz, Adv. Chem. Eng. 7 (1962)
- 162) A. Price, R. Kobayashi, J. chem. Eng. Data 4 (1959) 1, 40
- 163) N. W. Prodany, B. Williams, J. chem. Engng. Data 16 (1971) 1 - 6
- 164) S. Puri, J. P. Kohn, J. chem. Engng. Data 15 (1970) 372 - 374
- 165) S. M. Ramasanova, Isv. V.U.Z. Neft i Gaz (1964) 9, 77
- 166) H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 34 (1942) 12, 1526 - 1531
- 167) H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 35 (1943)
- 168) H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 36 (1944)
- 169) H. H. Reamer, W. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 36 (1944) 381
- 170) H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 37 (1945)
- 171) H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 38 (1946) 10, 986 - 989
- 172) H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 38 (1946)
- 173) H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 39 (1947)
- 174) H. H. Reamer, K. J. Korpi, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 39 (1947)
- 175) H. H. Reamer, J. M. Fiskin, B. H. Sage, IEC 41 (1949) 12, 2871 - 2875
- 176) H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 42 (1950) 534
- 177) H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC Chem. Engng. Data Ser. 1 (1956) 29 - 42
- 178) H. H. Reamer, B. H. Sage, J. chem. Engng. Data 11 (1966) 17 - 24

- 179) H. H. Reamer, V. M. Berry, B. H. Sage, J. chem. Engng. Data 14 (1969) 447 - 454
- 180) H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 45 (1953) 1805
- 181) H. H. Reamer, F. T. Selleck, B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 45 (1953) 1810
- 182) H. H. Reamer, B. H. Sage, J. chem. Engng. Data 8 (1963) 4, 508
- 183) H. H. Reamer et al., J. chem. Engng. Data 7 (1962) 161
- 184) H. H. Reamer et al., J. chem. Engng. Data 9 (1964) 54
- 185) O. Redlich, J. N. S. Kwong, Chem. Reviews 44 (1949) 233
- 186) K. Reinhartz, Dissertation, Techn. Hochschule Hannover, 1959
- 187) S. B. Resak, Maslob. Zir. Prom. 25, 3 (1959) 36 - 37
- 188) H. L. Rhodes, W. E. De Vaney, Ph. C. Fully, J. chem. Engng. Data 16 (1971) 19
- 189) T. J. Rigas, D. F. Mason, G. Thodos, J. chem. Engng. Data 4 (1959) 3, 201 - 204
- 190) L. R. Roberts, J. J. McKetta, AIChE J. 7 (1961) 173 - 174
- 191) L. R. Roberts, J. J. McKetta, J. chem. Engng. Data 8 (1963) 2, 161
- 192) S. Robin, Le J. De Phys. et le Rad. 14 (1953) 330 - 344
- 193) S. Robin, B. Vodar, Discuss. Faraday Soc. 15 (1953) 223
- 194) D. B. Robinson, A. P. Lorenzo, C. A. Macrygeorgos, Canad. J. Chem. Eng. 37 (1959) 5, 212
- 195) N. C. Rodewald, J. A. Davis, F. Kurata, AIChE J. 10 (1964) 937 - 943
- 196) A. B. Rodrigues, J. P. Kohn, J. chem. Engng. Data 12 (1967) 191 - 193
- 197) A. B. J. Rodrigues, D. S. McCaffrey, J. P. Kohn, J. chem. Engng. Data 13 (1968) 164 - 168
- 198) B. L. Rogers, J. M. Prausnitz, J. chem. Thermodyn. 3 (1971) 211 - 216
- 199) J. S. Rowlinson, J. R. Sutton, J. F. Westin, Proc. Joint conf. Thermodyn. and Transp. Properties fluids, Inst. Mech. Eng. London (1958)
- 200) M. Ruhemann, N. Zinn, Phys. Z. (SSSR) 12 (1937) 389

- 201) B. H. Sage, W. N. Lacey, J. G. Schaafsma, IEC 26 (1934)
- 202) B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 28 (1936)
- 203) B. H. Sage, D. C. Webster, W. N. Lacey, IEC 28 (1936)
- 204) B. H. Sage, D. C. Webster, W. N. Lacey, IEC 30 (1938)
- 205) B. H. Sage, R. A. Budenholzer, W. N. Lacey, IEC 32 (1940)
- 206) B. H. Sage, B. L. Hicks, W. N. Lacey, IEC 32 (1940) 1085
- 207) B. H. Sage, H. M. Lavender, W. N. Lacey, IEC 32 (1940) 743
- 208) B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 32 (1940) 992
- 209) B. H. Sage, H. H. Reamer, R. H. Olds, W. N. Lacey, IEC 34
(1942)
- 210) B. H. Sage, H. H. Reamer, CEP, Symp. Ser. 48 (1952) 2,
3 - 17
- 211) B. H. Sage, W. N. Lacey, IEC 42 (1950) 631
- 212) W. Sander, Z. phys. Chem. 78 (1912) 513
- 213) G. Schneider, Z. Alwani, W. Heim, E. Horvath, E. U. Franck,
CIT 39 (1967) 11, 649 - 656
- 214) E. P. Schoch, A. E. Hoffmann, IEC 33 (1941) 5, 688
T. D. Mayfield
- 215) J. Shim, J. P. Kohn, J. chem. Engng. Data 9 (1964) 1, 1 - 2
- 216) L. M. Shipman, J. P. Kohn, J. chem. Engng. Data 11 (1966)
176 - 180
- 217) F. A. Shteckel, N. M. Zinn, Zh. chim. prom. 16 (1939) 8,
24
- 218) J. E. Sinor, D. L. Schindler, F. Kurata, AICHE J. 12 (1966)
353 - 357
- 219) E. Solomon, CEP, Symp. Ser. 48 (1952) 3, 93 - 98
- 220) J. O. Spano, C. K. Heck, P. L. Barrick, J. chem. Engng. Data
13 (1968) 168 - 171
- 221) F. J. Stalkup, R. Kobayashi, J. chem. Engng. Data 8 (1963)
564
- 222) G. S. Stepanova, Ya. J. Vybornova, A. S. Velikowski, Gazov.
Delo. Nauck. Tekh. Sb. 1 (1967) 24 - 27
- 223) W. B. Streett, The J. of Chem. Phys. 46 (1967) 9, 3282 - 3286
- 224) W. B. Streett, CEP Symp. Ser. 81 Vol. 63 (1967) 37 - 42

- 225) W. B. Streett, Cryogenics, April (1968) 8
- 226) H. Tanneberger, S. Haufe, Chem. Techn. 17 (1965) 7, 420 - 422
- 227) G. Thodos, J. chem. Engng. Data 7 (1962) 348
- 228) R. E. Thompson, W. C. Edmister, AICHE J. 11 (1965) 457 - 461
- 229) D. B. Todd, J. C. Elgin, AICHE J. 1 (1955) 20 - 27
- 230) K. Toedheide, E. U. Franck, Z. Phys. Chemie, Neue Folge 37 (1963) 387 - 401
- 231) K. Toedheide, E. U. Franck, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 41 (1964) H. 2, 60
- 232) D. B. Trust, F. Kurata, AICHE J. 17 (1971) 86 - 91
- 233) D. S. Tsiklis, L. I. Schenderei, A. N. Kofman, Zh. Fiz. Khim. 34 (1960) 3, 585
- 234) D. S. Tsiklis, L. I. Schenderei, A. N. Kofman, Russ. J. of Phys. Chem. 34 (1960) 3, 276 - 277
- 235) D. S. Tsiklis, L. I. Schenderei, A. N. Kofman, Russ. J. of Phys. Chem. 34 (1960) 4, 364 - 367
- 236) D. S. Tsiklis, L. I. Schenderei, Khim. promyslennost 40 (1964) 841 - 843
- 237) D. S. Tsiklis, Handbook of Techniques in High-Pressure Research and Engineering, Plenum Press, New York, 1968
- 238) D. S. Tsiklis, Techniques for high pressure physicochemical investigation, M-L., Gaskhimizdat, 1951
- 239) J. Vairogs, A. J. Klekers, W. C. Edmister, AICHE J. 17 (1971) 308 - 312
- 240) R. L. Valteris, Birmingham Univ. Chem. Engr. 17 (1966) 2, 38 - 45
- 241) R. L. Valteris, Ph. D. Thesis, Birmingham University 1966
- 242) W. E. Vaughan, F. C. Collins, IEC 34 (1942) 7, 885 - 890
- 243) T. T. H. Verschoyle, Phil. Trans. roy. Soc. London Ser. A 230 (1932) 189
- 244) Shen-Wu Wan, B. F. Dodge, IEC 32 (1940) 1, 95 - 98
- 245) R. H. Wang, J. J. McKetta, J. Chem. Engng. Data 9 (1964) 1, 30 - 35
- 246) G. S. A. van Welie, G. A. M. Diepen, J. Phys. Chem. 67 (1963) 755

- 247) H. Wenzel, S. Peter, CIT 43 (1971) 15, 856 - 861
- 248) L. C. Widdoes, D. L. Katz, IEC 40 (1948) 9, 1742
- 249) R. Wiebe, V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc. 51 (1937) 1984
- 250) H. C. Wiese, H. H. Reamer, B. H. Sage, J. chem. Engng. Data 15 (1970) 75 - 82
- 251) H. C. Wiese, J. Jacobs, B. H. Sage, J. chem. Engng. Data 15 (1970) 82 - 91
- 252) R. B. Williams, D. L. Katz, IEC 46 (1954) 12, 2512 - 2523
- 253) R. B. Williams, Ph. d. thesis, University of Michigan, 1947
- 254) G. M. Wilson, Advan. Cryogen. Eng. 9 (1963) 168
- 255) C. A. Winkler, O. Maass, Canad. J. Res. 6 (1932) 458
- 256) K. Wohl, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 42 (1946) 215
- 257) L. Yarborough, J. L. Vogel, CEP Symp. Ser. 81, Vol. 63 (1967) 1
- 258) M. Yorizane et al., J. of Chem. Engng. of Japan 4 (1971) 10
- 259) E. J. Zais, J. H. Silberberg, J. chem. Engng. Data 15 (1970) 253 - 256
- 260) V. I. Zavidov, N. J. Shapchenko, B. J. Dalb, Izv. vyssich. uchebn zaved, Neft' i gas 9 (1966) 2, 60 - 62
- 261) T. P. Zhuze, T. P. Safranov, G. I. Jushkevich, Izvestija Akademii Nauk, SSSR, 11 (1958) 123 - 125
- 262) T. P. Zhuze, A. S. Zhurba, E. A. Esakov, Izv. Ak. Nauk, SSSR Otdel. Khimich. Nauk 2 (1960) 361 - 363
- 263) T. P. Zhuze, B. K. Sheremeta, T. P. Safranov, Izv. Akad. nauk SSR, O. T. N. (2) 1959
- 264) T. P. Zhuze, Petroleum 23 (1960) 298 - 300
- 265) T. P. Zhuze, Itogi Nauki, SSSR, Chim. nauki 2 (1958) 450 - 477
- 266) T. P. Zhuze, G. N. Jushkevich, I. E. Gekker, Maslob. Zhir. Prom. (6) 1958, (3) 1959
- 267) D. Zudkevitch, J. Joffe, AIChE J. 16 (1970) 112 - 119

LEBENS LAUF

Name:	Gerd H. Brunner
geboren am:	24. Oktober 1942
in:	Mährisch-Trübau
Familienstand:	verheiratet, 1 Kind
Konfession:	evangelisch
Schulen:	1948 bis 1953 Volksschule in Wiedergeltingen, Schwaben 1953 bis 1962 (Abitur) Ober- realschulen in Ingolstadt und Schwabach
Studium:	1962 bis 1968 Studium des Ma- schinenbaus, Fachrichtung Ver- fahrenstechnik an der Techni- schen Hochschule München
Berufliche Tätigkeit:	Seit Oktober 1968 am Institut für Technische Chemie II der Universität Erlangen - Nürnberg, seit August 1969 als Wissenschaft- licher Assistent.

